

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-068299

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-253892

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 24.08.2001

(72)Inventor : SHIOZAKI RYUJI
OKABE KAZUYA
YUFU HIROSHI
OSHITANI MASAHIKO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for use in a lithium secondary battery that can produce the lithium secondary battery having high discharge capacity and superior cycle performance, and to provide the lithium secondary battery having high discharge capacity and superior cycle performance.

SOLUTION: This positive electrode active material for use in the lithium secondary battery contains a Li-Mn-Ni composite oxide characterized in that a mean diameter of primary particles of the Li-Mn-Ni composite oxide is $2.0\ \mu\text{m}$ or less and N₂-BET specific surface area is $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ or more. Then, the positive electrode active material for use in the lithium secondary battery contains a Li-Mn-Ni-Co composite oxide characterized in that a mean diameter of primary particles of the Li-Mn-Ni-Co composite oxide is $3.0\ \mu\text{m}$ or less and N₂-BET specific surface area is $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ or more.

図面代用写真



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Positive active material for lithium secondary batteries characterized by being the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), and nickel (nickel) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel multiple oxide being 2.0 micrometers or less, and an N2-BET specific surface area being more than 0.4m²/g.

[Claim 2] Positive active material for lithium secondary batteries characterized by being the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel-Co multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), nickel (nickel), and cobalt (Co) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide being 3.0 micrometers or less, and an N2-BET specific surface area being more than 0.2m²/g.

[Claim 3] While having the alpha-NaFeO₂ crystal structure, said Li-Mn-nickel multiple oxide or said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide Empirical formula $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (however, a, b, and c) It is the value of range which exists in the interior of the square ABCD with which (a, b, c) make Point A (5 0. 5 0. 0), Point B (55 0. 45 0. 0), Point C (35 0. 25 0. 0.4), and Point D (3 0. 3 0. 0.4) top-most vertices on a 3 yuan state diagram. $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ -- it is -- the positive active material for lithium secondary batteries according to claim 1 or 2 characterized by being the multiple oxide expressed.

[Claim 4] The lithium secondary battery which has the positive electrode which contains the positive active material for lithium secondary batteries of a publication in any 1 term of claims 1-3, a negative electrode containing the negative-electrode ingredient which can occlusion emit a lithium ion, and a nonaqueous electrolyte.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention has a high discharge capacity, has the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance, and a high discharge capacity, and relates to the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Nonaqueous electrolyte rechargeable batteries, such as a lithium secondary battery, show high energy density, and since they are high voltages, they are widely used as a power source to a small personal digital assistant, a mobile communication device, etc. It is required for the positive active material for lithium secondary batteries also by the repeat of the insertion and desorption of a lithium that the crystal structure should be stable and electrochemical actuation capacity should be large.

[0003] The multiple oxide of the lithium and transition metals with which current and operating potential consider lithium cobalt oxide (LiCoO_2) and the lithium nickel oxide (LiNiO_2) of the layer structure, or a lithium manganic acid ghost (LiMnO_2 , LiMn_2O_4) with Spinel structure as a basic configuration as a thing of the 4V neighborhood is known. Although the lithium cobalt multiple oxide expressed with LiCoO_2 grade also in the positive active material which has $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure where these high energy consistency is expectable was widely used for the noncommercial lithium ion battery etc., cobalt is a rare metal and there was a problem that a price was high. Moreover, since the lithium nickel complex oxide expressed with LiNiO_2 grade shows high energy density as compared with LiCoO_2 or LiMn_2O_4 , many examination of the utilization is made. However, since change took place to the crystal structure in connection with charge and discharge, said LiNiO_2 had the trouble that charge/discharge capability ability was bad.

[0004] This cause Kanno, R.; Kubo, H.; Kawamoto, Y.; Kamiyama, T.; Izumi, F.; Takeda, Y.; Takano and M.Phase Relationship and Lithium According to Deintercalation in Lithium Nickel Oxides.J.Solid State Chem.110(2), 1994, and 216-225. In the process in which nickel (II) salt used for a raw material is oxidized to nickel (III) under an oxygen ambient atmosphere 600 degrees C or more, it is supposed that it will be because Li ****s with gestalten, such as Li_2O . That is, since nickel or Li is irregularly spread to such a site that suffered a loss, Li migration is checked and it is thought that this causes a capacity fall.

[0005] As a means to solve this, the technique in which a different-species element permutes nickel site of LiNiO_2 is indicated widely. For example, the technique concerning a Li-Mn-nickel-O element system is indicated by the U.S. Pat. No. 5626635 specification (1997). Moreover, the technique concerning a Li-Mn-nickel-Co-O element system is indicated by a U.S. Pat. No. 6040090 specification (2000) and JP,8-213015,A. Although each of these active materials shows the high initial discharge engine performance, its capacity fall by the repeat of charge and discharge is large, and they has not resulted in utilization.

[0006] Moreover, if it compounds at an elevated temperature 800 degrees C or more in order to permute some nickel by Mn certainly, it is pointed out to JP,8-171910,A that nickel and Mn

enter the site into which Li should go in a crystal, the crystal structure is confused, and cycle reversibility and discharge capacity fall. For this reason, in this official report, the value of α expressed with $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Mn}_{\alpha}\text{O}_2$ was set to 0.05–0.30, and the problem is solved by calcinating at 600 degrees C – 800 degrees C. However, there was still a problem of degradation of the discharge capacity by the repeat of the charge and discharge which originated in the property of LiNiO_2 also by this approach.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is offering the lithium secondary battery which is made in view of said trouble, the purpose's has a high discharge capacity, has the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance, and a high discharge capacity, and was excellent in the cycle engine performance.

[0008]

[Means for Solving the Problem] Wholeheartedly, as a result of examination, by using the positive active material for lithium secondary batteries containing the multiple oxide with which the average diameter of a primary particle and the N₂-BET specific surface area were made into specific within the limits, this invention persons have a high discharge capacity, and resulted that the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance was obtained in a header and this invention. That is, the engineering construction and the operation effectiveness of this invention are as follows. However, presumption is included about the mechanism of action and the right or wrong of the mechanism of action do not restrict this invention.

[0009] Positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 1 is characterized by being the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), and nickel (nickel) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel multiple oxide being 2.0 micrometers or less, and an N₂-BET specific surface area being more than 0.4m²/g. According to such a configuration, it has a high discharge capacity and can consider as the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance.

[0010] Positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 2 is characterized by being the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel-Co multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), nickel (nickel), and cobalt (Co) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide being 3.0 micrometers or less, and an N₂-BET specific surface area being more than 0.2m²/g. According to such a configuration, it has a high discharge capacity and can consider as the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance.

[0011] The positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 3 While having the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ crystal structure, said Li-Mn-nickel multiple oxide or said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide Empirical formula $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (however, a, b, and c) It is the value of range which exists in the interior of the square ABCD with which (a, b, c) make Point A (5 0. 5 0. 0), Point B (55 0. 45 0. 0), Point C (35 0. 25 0. 0.4), and Point D (3 0. 3 0. 0.4) top-most vertices on a 3 yuan state diagram. $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ -- it is -- it is characterized by being the multiple oxide expressed. Especially, it has a high discharge capacity and can consider as the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance.

[0012] Since the lithium secondary battery concerning claim 4 has the positive electrode containing the positive active material for lithium secondary batteries concerning this invention, a negative electrode containing the negative-electrode ingredient which can occlusion emit a lithium ion, and a nonaqueous electrolyte, it has a high discharge capacity and can use it as the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Although the gestalt of operation of this invention is illustrated

below, this invention is not limited to the gestalt of the following operations. The lithium secondary battery (only henceforth a "cell") concerning this invention has the positive electrode containing the positive active material for lithium secondary batteries (only henceforth "positive active material"), a negative electrode containing the negative-electrode ingredient which can occlusion emit a lithium ion, and the nonaqueous electrolyte that the electrolyte salt contained in the non-aqueous solvent, and, generally a separator is formed between a positive electrode and a negative electrode.

[0014] First, in this invention, the first positive active material which constitutes a positive electrode makes it requirements to be the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), and nickel (nickel) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel multiple oxide to be 2.0 micrometers or less, and for an N2-BET specific surface area (only henceforth specific surface area) to be more than 0.4m²/g. If the average diameter of the primary particle of a Li-Mn-nickel-Co multiple oxide exceeds 2.0 micrometers, cell properties, such as a discharge property (discharge capacity) and a cycle property, will fall. If an average diameter exceeds 2.0 micrometers to the ability to attain [this can contact the electrolytic solution widely as said average diameter is 2.0 micrometers or less, consequently] a high cell property, the electrolytic solution cannot permeate a particle gap easily and it will be thought that it is because rate-limiting [of diffusion or electronic conduction of Li] is carried out inside a solid particulate.

[0015] 2.0 micrometers or less, more preferably, an average diameter is 1.0 micrometers or less most preferably, and is 0.2 micrometers or more 1.5 micrometers or less -- the thermal stability of the active material at the time of charge -- high -- in addition -- and it is desirable from the point that densification can be attained. Moreover, when specific surface area is smaller than 0.4m²/g, the fine particles of positive active material stop being able to contact the electrolytic solution easily, and cell engine performance, such as cycle engine performance, will fall. preferably, specific surface area is more than 0.6m²/g more preferably more than 0.4m²/g, and it is below 4.0m²/g -- the thermal stability of the active material at the time of charge -- high -- in addition -- and it is desirable from the point that densification can be attained.

[0016] Moreover, in this invention, the second positive active material which constitutes a positive electrode makes it requirements to be the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel-Co multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), nickel (nickel), and cobalt (Co) as a configuration element at least, and for the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide to be 3.0 micrometers or less, and for an N2-BET specific surface area to be more than 0.2m²/g. If the average diameter of the primary particle of a Li-Mn-nickel-Co multiple oxide exceeds 3.0 micrometers, cell properties, such as a discharge property (discharge capacity) and a cycle property, will fall. If an average diameter exceeds 3.0 micrometers to the ability to attain [this can contact the electrolytic solution widely as said average diameter is 3.0 micrometers or less, consequently] a high cell property, the electrolytic solution cannot permeate a particle gap easily and it will be thought that it is because rate-limiting [of diffusion or electronic conduction of Li] is carried out inside a solid particulate.

[0017] 3.0 micrometers or less, more preferably, an average diameter is 1.0 micrometers or less most preferably, and is 0.5 micrometers or more 1.5 micrometers or less -- the thermal stability of the active material at the time of charge -- high -- in addition -- and it is desirable from the point that densification can be attained. Moreover, when specific surface area is smaller than 0.2m²/g, and a particle carries out densification, the fine particles of positive active material stop being able to contact the electrolytic solution easily, and cell engine performance, such as cycle engine performance, will fall. preferably, more than 0.2m²/g, specific surface area is more than 0.5m²/g more preferably, and is below 1.5m²/g -- the thermal stability of the active material at the time of charge -- high -- in addition -- and it is desirable from the point that densification can be attained.

[0018] Although the magnitude of a primary particle should just have the range indicated above, since the magnitude and the configuration of a secondary particle which many these primary

particles condensed also affect a cell property in many cases, the multiple oxide which constitutes the first of this invention and the second positive active material is 8 micrometers – 12 micrometers preferably [that the diameter of a secondary particle is 5 micrometers – 30 micrometers], and more preferably. Moreover, although the particle size distribution of these secondary particles can be designed suitably, it changes the particle ratio of a primary particle and a secondary particle, and becomes possible [offering the higher cell engine performance], for example.

[0019] The multiple oxide which constitutes the first of this invention, and the second positive active material While having the α -NaFeO₂ crystal structure, it is an empirical formula $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (however, a, b, and c). It is the value of range which exists in the interior of the square ABCD with which (a, b, c) make Point A (5 0. 5 0. 0), Point B (55 0. 45 0. 0), Point C (35 0. 25 0. 0.4), and Point D (3 0. 3 0. 0.4) top-most vertices on a 3 yuan state diagram. $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ -- it is -- it is desirable, and thereby especially, that it is the multiple oxide expressed has a high discharge capacity, and it can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance. In addition, in the above-mentioned empirical formula, the value of a, b, and c can be set as arbitration by defining the mixing ratio of each transition-metals compound contained in the mixture before heat treatment.

[0020] In the above-mentioned empirical formula, when a separates from the above-mentioned range (i.e., when the amount of Mn separates), there is an inclination which the problem that discharge capacity falls produces. In the above-mentioned empirical formula, when b separates from the above-mentioned range (i.e., when the amount of nickel separates), there is an inclination which is inferior to the thermal stability of the active material at the time of charge, or the problem of being inferior also to the cycle engine performance produces. Moreover, in the above-mentioned empirical formula, when c separates from the above-mentioned range (i.e., when the amount of Co separates), there is an inclination which the problem of being inferior to the thermal stability of the active material at the time of charge produces. Furthermore, in the above-mentioned empirical formula, when " $x/(a+b+c)$ " which specifies the amount of Li to transition metals other than Li separates from the above-mentioned range, there is an inclination which the problem of having a bad influence on discharge capacity and the cycle engine performance produces.

[0021] If, as for the positive active material of this invention, the multiple oxide which constitutes positive active material has the particle size and specific surface area which were indicated above, although the manufacture approach is not limited, it will be explained in full detail below especially about the desirable manufacture approach.

[0022] As for the first and the second positive active material concerning this invention, it is desirable respectively to calcinate and obtain "the Li-Mn-nickel multiple oxide precursor which contains Li component, Mn component, and nickel component at least", and "the Li-Mn-nickel-Co multiple oxide precursor which contains Li component, Mn component, nickel component, and Co component at least" above 900 degrees C. Especially burning temperature has 900 degrees C – desirable 1100 degrees C, and 950 degrees C – its 1050 degrees C divide and are desirable.

[0023] If burning temperature is less than 900 degrees C, it will be easy to produce the problem that the cycle engine performance falls. On the other hand, if burning temperature exceeds 1100 degrees C, it will be easy to produce the problem on production of the multiple oxide of a target presentation not being easily obtained by volatilization of Li, and the problem that the cell engine performance falls by the densification of a particle. Although this originates in a primary particle growth rate increasing and the crystal grain child of a multiple oxide growing up too much if it exceeds 1100 degrees C, in addition to it, the amount of Li deficits increases locally and it is considered that it is the cause that it is also structurally unstable. When burning temperature is 950 degrees C or more, especially, it has a high discharge capacity and the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance can be produced.

[0024] Although baking of a Li-Mn-nickel-Co multiple oxide precursor causes a chemical change to the α -NaFeO₂ crystal structure and at least 700 degrees C of this phase transition are fully completed, the cell engine performance can be remarkably improved by heat-treating at the high temperature of still higher 950 degrees C or more.

[0025] 3 hours – 50 hours of firing time are desirable. Although there is no cell engine-performance top problem when firing time exceeds 50 hours, it becomes the inclination which is substantially inferior to the cell engine performance with volatilization of Li. If there is less firing time than 3 hours, development of a crystal will be bad and will serve as the inclination for a cell property to worsen.

[0026] Although the desirable range was indicated about burning temperature and firing time above, the average diameter of the primary particle of a multiple oxide and N₂-BET specific surface area which are obtained are suitably chosen so that it may become the range specified by this invention.

[0027] As a Li-Mn-nickel multiple oxide precursor, "the mixture obtained by grinding and mixing Li compound, Mn compound, and nickel compound (it mixing physically)", "the mixture which is made to mix the Mn-nickel coprecipitate which is made to carry out coprecipitation (for it to mix chemically) of Mn compound and the nickel compound, and is obtained, and Li compound, and is obtained", etc. can be mentioned. Moreover, as a Li-Mn-nickel-Co multiple oxide precursor, "the mixture obtained by grinding and mixing Li compound, Mn compound, nickel compound, and Co compound (it mixing physically)", "the mixture which is made to mix the Mn-nickel-Co coprecipitate which is made to carry out coprecipitation (for it to mix chemically) of Mn compound, nickel compound, and the Co compound, and is obtained, and Li compound, and is obtained", etc. can be mentioned.

[0028] as Li compound -- a lithium hydroxide, a lithium carbonate, etc. -- as a Mn compound, as a nickel compound, nickel hydroxide, nickel carbonate, a nickel sulfate, nickel nitrate, etc. can be mentioned, and manganese oxide, manganese carbonate, a manganese sulfate, manganese nitrate, etc. can be mentioned for cobalt hydroxide, cobalt carbonate, cobalt oxide, cobalt sulfate, a cobalt nitrate, etc. as a Co compound.

[0029] As for production of a Mn-nickel coprecipitate, it is desirable that it is the coprecipitate with which Mn and nickel were mixed by homogeneity, and, as for production of a Mn-nickel-Co coprecipitate, it is desirable that it is the coprecipitate with which Mn, and nickel and Co were mixed by homogeneity. settling the aqueous acids of nickel and Mn by the sodium hydroxide, if an example of production of a Mn-nickel coprecipitate is given -- it is suitably producible. moreover, the thing for which production of a Mn-nickel-Co coprecipitate settles the aqueous acids of nickel, Mn, and Co by sodium hydroxide -- it is suitably producible. Under the present circumstances, it becomes producible [the precursor particle which has a spherical gestalt by making the ammonium ion of an excessive amount live together to a metal in the system of reaction]. In this case, if it seems that the valence of an element fluctuates, it is good to make an oxidizer or a reducing agent exist suitably. Although, as for the gestalt, a hydroxide turns into a main product when settling a coprecipitate under coexistence of a hydroxide, Mn etc. may serve as a gestalt of an oxide.

[0030] The manufacture approach of the positive active material concerning this invention for example, by using the above-mentioned manufacture approach Although it will not be limited if the multiple oxide which constitutes positive active material comes to have the particle size and specific surface area which were indicated above, each of Mn, nickel, and Co(es) by going via a hydroxide, for example A Mn-nickel coprecipitate or a Mn-nickel-Co coprecipitate can be produced, and the approach of mixing and heat-treating a Mn-nickel coprecipitate or a Mn-nickel-Co coprecipitate, and Li compound can be mentioned suitably. In addition, production of a Mn-nickel coprecipitate and a Mn-nickel-Co coprecipitate may be a batch method, or may be continuation settling.

[0031] In the case of this approach, the optimal primary particle diameter for a cell property changes with the particle size distribution of a Mn-nickel coprecipitate, and particle size distributions of a Mn-nickel-Co coprecipitate, but if it is even in the range of the primary particle specified by this invention, the effectiveness of this invention will be acquired. That is, for example like the coprecipitation method of a batch method, when a coprecipitate is produced in the condition that the nucleation rate of a crystal exceeds a growth rate, the diameter of average distribution of the fine particles after heat treatment tends to spread. In that case, fine particles turn into fine particles with a high primary particle ratio. In that case, even if a value

with the primary particle diameter near the upper limit specified by this invention is shown, as a result of the isolated primary particle's contacting the electrolytic solution widely, a high charge-and-discharge property will be shown. When the coprecipitate produced on conditions on which the nuclear growth rate of a crystal exceeds a karyogenesis rate like [in the case of the continuation settling which, on the other hand, performs injection of raw material liquid (for example, water solution of Mn compound, nickel compound, and Co compound) and extraction of a coprecipitate continuously] is heat-treated, fine particles tend to form the uniform spherical secondary particle in which the primary particle carried out a large number condensation. In such a case, as for primary particle diameter, it is desirable that it is especially as lower **** more greatly than the upper limit specified by this invention.

[0032] As for the nonaqueous electrolyte which constitutes the lithium secondary battery of this invention, what an electrolyte salt contains in a non-aqueous solvent, and the use to a lithium cell etc. is generally usually proposed as is usable. As a non-aqueous solvent, for example Propylene carbonate, ethylene carbonate, Annular carbonates, such as butylene carbonate, chloroethylene carbonate, and vinylene carbonate; Gamma-butyrolactone, Cyclic ester, such as gamma-valerolactone; Dimethyl carbonate, diethyl carbonate, Chain-like carbonate, such as ethyl methyl carbonate; Methyl formate, methyl acetate, chain-like ester [, such as methyl butyrate,]; -- tetrahydrofuran or its derivative; -- 1 and 3-dioxane -- 1,4-dioxane, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 4-dibutoxy ethane, Ether, such as a methyl jig lime; although independent or these two or more sorts of mixture, such as nitril; dioxolane or its derivative; ethylene sulfides, such as an acetonitrile and a benzonitrile, a sulfolane, a sultone, or its derivative, etc. can be mentioned It is not limited to these.

[0033] As an electrolyte salt, for example Lithiums, such as LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, NaClO_4 and NaI , NaSCN , NaBr , KClO_4 , and KSCN (Li), The inorganic ion salt containing one sort of sodium (Na) or a potassium (K), LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}_3\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_4\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NClO}_4$, $4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NI}$, $4(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NBr}$, $4(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{NClO}_4$, $4(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{NI}$, $4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-maleate}$, $4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-benzoate}$, $4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N-phtalate}$, (C_2H_5) Organic ion salts, such as a stearyl sulfonic-acid lithium, an octyl sulfonic-acid lithium, and the dodecylbenzenesulfonic acid lithium, etc. are mentioned, and it is possible independence or for two or more kinds to be mixed and to use these ionicity compounds.

[0034] Furthermore, since electrolytic viscosity can be further lowered by mixing and using the lithium salt which has a perfluoroalkyl radical like LiBF_4 and $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, a low-temperature property can be raised further and it is more desirable.

[0035] In order to obtain certainly the nonaqueous electrolyte cell which has a high cell property as concentration of the electrolyte salt in nonaqueous electrolyte, 0.1 mol/l - 5 mol/l is 0.5 mol/l - 2.5 mol/l desirable still more preferably.

[0036] The electrode with which the electrode containing the above-mentioned specific multiple oxide consisted of high graphite of a degree of graphitization with the sufficient carbonaceous ingredient, especially the initial charging efficiency to a negative electrode is suitably used for the positive electrode of the lithium secondary battery of this invention.

[0037] If other lithium content transition-metals oxide, lithium content phosphate, a lithium content sulfate, etc. are mixed and used as positive active material which is the main constituent of a positive electrode in addition to the multiple oxide by above-mentioned this invention, since high energy density and high safety will be obtained, it is desirable. As a lithium content transition-metals oxide of said others, it is general formulas Li_xMX_2 and $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{X}_2$ (M and N show a VIII group's metal from I, and X shows chalcogen compounds, such as oxygen and sulfur.), for example, they are $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ and $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{-XMXO}_4$ (as for M, a VIII group's metal (for example, one or more kinds of elements of Li, calcium, Cr, nickel, Fe, and Co) etc. is mentioned from I.). Although it is effective to the peak which can be permuted about x values which show the amount of different-species element permutations of this lithium content transition-metals oxide, it is $0 \leq x \leq 1$ from the point of discharge capacity preferably. Moreover, about y value which shows the amount of lithiums, the peak which can use a lithium reversibly is effective, and it is $0 \leq y \leq 2$ from the point of discharge capacity preferably. Although mentioned, it is not

limited to these.

[0038] It may mix to the positive active material which consists of a multiple oxide by this invention further, and other positive active material may be used for it. Moreover, as other positive active material CuO, Cu₂O, Ag₂O, CuS, I group metallic compounds of CuSO₄ grade, IV group metallic compounds, such as TiS₂, SiO₂, and SnO, V₂O₅, V₆O₁₂, VO_x and Nb₂O₅, Bi₂O₃, V group metallic compounds of Sb₂O₃ grade, CrO₃, Cr₂O₃, MoO₃, MoS₂ and WO₃, VI group metallic compounds of SeO₂ grade, Are expressed by VIII group metallic compounds, such as VII group metallic compounds of MnO₂ and Mn₂O₃ grade, Fe₂O₃, FeO and Fe₃O₄, nickel₂O₃, and NiO, CoO₃, CoO, etc. For example, metallic compounds, such as a lithium-cobalt system multiple oxide and a lithium-manganese system multiple oxide, Furthermore, although conductive polymer compounds, such as disulfide, polypyrrole, the poly aniline, poly para-phenylene, polyacetylene, and the poly acene system ingredient, a pseudo-graphite structure carbonaceous ingredient, etc. are mentioned, it is not limited to these.

[0039] Although it is not limited if the operating rate of other oxides is extent which does not spoil the effectiveness of this invention when using other oxides together as positive active material in addition to the specific multiple oxide by this invention, as for other components, it is preferably desirable among [all] positive active material that it is 5 % of the weight - 30 % of the weight 1 % of the weight to 50% of the weight.

[0040] a positive electrode -- said multiple oxide -- an electric conduction agent and a binder -- further -- the need -- responding -- a filler -- kneading -- a positive electrode -- this positive electrode after considering as a mixture -- it is produced by applying or sticking a mixture to a foil, a lath plate, etc. as a charge collector by pressure, and heat-treating it at the temperature of 50 degrees C - about 250 degrees C for about 2 hours.

[0041] As a negative-electrode ingredient, as long as it is a deposit or the thing of a gestalt which can carry out occlusion about a lithium ion, anything may be chosen. For example, carbon materials (for example, graphite, hard carbon, low-temperature baking carbon, amorphous carbon, etc.) besides a lithium metal, a lithium alloy (lithium metal content alloys, such as lithium-aluminum, lithium-lead, lithium-tin, lithium-aluminum-tin, a lithium-gallium, and a Wood metal), a lithium multiple oxide (lithium-titanium), and oxidization silicon etc. are mentioned. Also in these, graphite has the action potential very near a metal lithium, and can realize the charge and discharge in high operating potential. Moreover, since self-discharge can be lessened and irreversible capacity in charge and discharge can be lessened when lithium salt is adopted as an electrolyte salt, it is desirable as a negative-electrode ingredient. For example, an artificial graphite and a natural graphite are desirable. Especially the graphite that has embellished the negative-electrode ingredient particle front face with indeterminate form carbon etc. has the desirable generation of gas under charge from few things.

[0042] The analysis result by the X-ray diffraction of the graphite which can be suitably used for below etc. is shown.;

Lattice spacing (d002) 0.333-0.350nm Magnitude La of the microcrystal of the direction of an a-axis 20nm Above Magnitude Lc of the microcrystal of the direction of a c-axis 20nm Above True density It is also possible to add metallic oxides, such as a stannic-acid ghost and silicon oxide, Lynn, boron, amorphous carbon, etc. to 2.00 - 2.25 g/cm³ and graphite, and to perform reforming to them. It is possible to control electrolytic disassembly and to raise a cell property by reforming the front face of graphite by the above-mentioned approach especially, and it is desirable. Furthermore, the graphite in which the lithium was inserted to graphite using together lithium metal content alloys, such as a lithium metal, lithium-aluminum, lithium-lead, lithium-tin, lithium-aluminum-tin, a lithium-gallium, and a Wood metal, etc. and by returning electrochemically beforehand is usable as a negative-electrode ingredient.

[0043] Although the mean particle diameter of the multiple oxide which constitutes positive active material is as being indicated above, as for the fine particles of a negative-electrode ingredient, it is desirable that it is the average grain size of 100 micrometers or less. A grinder and a classifier are used in order to obtain fine particles in a predetermined configuration. For example, a mortar, a ball mill, a sand mill, a vibration ball mill, a planet ball mill, a jet mill, a counter jet mill, a revolution air-current mold jet mill, a screen, etc. are used. At the time of

grinding, wet grinding which made organic solvents, such as water or a hexane, live together can also be used. As the classification approach, there is especially no limitation and a screen, a pneumatic elutriation machine, etc. are used if needed in dry type and wet.

[0044] As mentioned above, although the positive active material and the negative-electrode ingredient which are the main constituent of a positive electrode and a negative electrode were explained in full detail, in said positive electrode and negative electrode, an electric conduction agent, a binder, a thickener, a filler, etc. may contain as other constituents other than said main constituents.

[0045] Although it will not be limited if it is the electronic conduction nature ingredient which does not have a bad influence on the cell engine performance as an electric conduction agent, conductive ingredients, such as natural graphites (flaky graphite, a scale-like graphite, earthy graphite, etc.), an artificial graphite, carbon black, acetylene black, KETCHIEN black, a carbon whisker, a carbon fiber, metal powder (copper, nickel, aluminum, silver, gold, etc.), a metal fiber, and a conductive ceramic ingredient, can usually be included as one sort or those mixture.

[0046] In these, acetylene black is more desirable than the viewpoint of electronic conduction nature and coating nature as an electric conduction agent. The addition of an electric conduction agent has 0.1 % of the weight – 50 desirable % of the weight to the AUW of a positive electrode or a negative electrode, and 0.5 % of the weight – its 30 % of the weight is especially desirable. Since a need carbon content is reducible if especially acetylene black is ground and used for a 0.1–0.5-micrometer ultrafine particle, it is desirable. These mixed approaches are physical mixing and the place made into the ideal is homogeneity mixing. Therefore, it is possible to mix the powder-mixing machine like a V shaped rotary mixer, a smooth S form mixer, a ***** machine, a ball mill, and a planet ball mill with dry type or wet.

[0047] As said binder, the polymer which has the rubber elasticity of thermoplastics, such as polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylidene fluoride (PVDF), polyethylene, and polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), sulfonation EPDM, styrene butadiene rubber (SBR), a fluororubber, etc. can usually be used as one sort or two sorts or more of mixture. The addition of a binder has 1 – 50 desirable % of the weight to the AUW of a positive electrode or a negative electrode, and its 2 – 30 % of the weight is especially desirable.

[0048] As said thickener, polysaccharide, such as a carboxymethyl cellulose and methyl cellulose, etc. can usually be used as one sort or two sorts or more of mixture. Moreover, as for a lithium and the thickener which has the functional group which reacts, it is desirable like polysaccharide to carry out to methylate, for example etc. and to carry out deactivation of the functional group. The addition of a thickener has 0.5 – 10 desirable % of the weight to the AUW of a positive electrode or a negative electrode, and its 1 – 2 % of the weight is especially desirable.

[0049] As long as it is the ingredient which does not have a bad influence on the cell engine performance as a filler, what kind of thing may be used. Usually, olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, an amorphism silica, an alumina, a zeolite, glass, carbon, etc. are used. 30 or less % of the weight of an addition is [the addition of a filler] desirable to the AUW of a positive electrode or a negative electrode.

[0050] After making organic solvents, such as N-methyl pyrrolidone and toluene, mix said active material, an electric conduction agent, and a binder, a positive electrode and a negative electrode apply the obtained mixed liquor on the charge collector explained in full detail below, and are suitably produced by drying. About said method of application, although it is desirable to apply to the thickness of arbitration and the configuration of arbitration using means, such as roller coatings, such as an applicator roll, screen coating, a doctor blade method, spin coating, and bar coater, it is not limited to these, for example.

[0051] As long as it is the electronic conductor which does not do a bad influence in the constituted cell as a charge collector, what kind of thing may be used. For example, as a charge collector for positive electrodes, besides aluminum, titanium, stainless steel, nickel, baking carbon, a conductive polymer, electrically conductive glass, etc., it is the purpose on an adhesive property, conductivity, and an anti-oxidation disposition, and the object which processed front faces, such as aluminum and copper, with carbon, nickel, titanium, silver, etc. can be used. As a

charge collector for negative electrodes, besides copper, nickel, iron, stainless steel, titanium, aluminum, baking carbon, a conductive polymer, electrically conductive glass, an aluminum-Cd alloy, etc., it is the purpose of an adhesive property, conductivity, and reducibility-proof, and the object which processed front faces, such as copper, with carbon, nickel, titanium, silver, etc. can be used. About these ingredients, it is also possible to oxidize a front face.

[0052] About the configuration of a charge collector, the shape of the shape of the shape of others and a film and a sheet and a network, punch or the object by which expanded one was carried out, a lath object, a porous body, a firing object, the organizer of a fiber group, etc. are used. [shape / of foil] Although there is especially no limitation of thickness, a 1-500-micrometer thing is used. It is desirable that aluminium foil excellent in oxidation resistance is excellent in reducibility-proof and conductivity, and uses cheap copper foil, a nickel foil, an iron foil, and the alloy foil containing those parts as a negative electrode as a positive electrode in these charge collectors. Furthermore, it is desirable that split-face surface roughness is a foil more than 0.2micromRa, and, thereby, the adhesion of positive active material or a negative-electrode ingredient, and a charge collector becomes the outstanding thing. Therefore, since it has such a split face, it is desirable to use an electrolysis foil. Especially the electrolysis foil that performed processing with Hana is the most desirable. furthermore, the case where double-sided coating is carried out to this foil -- the surface roughness of a foil -- the same -- or a, almost equal thing is desired.

[0053] It is desirable independent or to use together the porous film in which the outstanding rate property is shown as a separator, a nonwoven fabric, etc. As an ingredient which constitutes the separator for nonaqueous electrolyte cells For example, the polyolefine system resin represented by polyethylene, polypropylene, etc., The polyester system resin represented by polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc., A polyvinylidene fluoride and vinylidene fluoride-hexafluoropropylene copolymer, A vinylidene fluoride-perfluoro vinyl ether copolymer, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene copolymer, A vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer, a vinylidene fluoride-fluoro ethylene copolymer, A vinylidene fluoride-hexafluoroacetone copolymer, a vinylidene fluoride-ethylene copolymer, A vinylidene fluoride-propylene copolymer, a vinylidene fluoride-trifluoro propylene copolymer, A vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-ethylene-tetrafluoroethylene copolymer, etc. can be mentioned.

[0054] A strong viewpoint to below 98 volume % of the void content of a separator is desirable. Moreover, more than 20 volume % of the viewpoint of a charge-and-discharge property to a void content is desirable.

[0055] Moreover, the polymer gel which consists of a polymer and electrolytes, such as acrylonitrile, ethylene oxide, propylene oxide, a methylmetaacrylate, vinyl acetate, vinyl pyrrolidone, and polyvinylidene fluoride, may be used for a separator.

[0056] When the nonaqueous electrolyte of this invention is used by the gel state as mentioned above, it is desirable at the point which is effective in preventing a liquid spill.

[0057] Furthermore, when porous film, a nonwoven fabric, etc. which were mentioned above, and polymer gel are used together and used, electrolytic solution retention of a separator is desirable for a ***** reason. namely, the film which covered the parent solvent nature polymer with a thickness of several micrometers or less to the front face and fine porous wall side of a polyethylene micropore film -- forming -- the fine hole of said film -- said parent solvent nature polymer gels by making an electrolyte hold inside.

[0058] The polymer over which the acrylate monomer which has an others and ethylene oxide radical, an ester group, etc., the epoxy monomer, the monomer which has an isocyanate radical constructed the bridge as said parent solvent nature polymer is mentioned. [polyvinylidene fluoride] As for this monomer, it is possible to use a radical initiator together and to make crosslinking reaction perform using activity beams of light, such as an electron ray (EB), etc. in to use heating and ultraviolet rays (UV) ****.

[0059] It can be used for reinforcement or the purpose of physical-properties control, being able to blend with said parent solvent nature polymer the physical-properties regulator of the range which does not block formation of a bridge formation object. As an example of said physical-

properties regulator, inorganic fillers {metal carbonates, such as metallic oxides, such as silicon oxide, titanium oxide, an aluminum oxide, magnesium oxide, a zirconium dioxide, a zinc oxide, and an iron oxide, a calcium carbonate, and a magnesium carbonate,} and polymers {polyvinylidene fluoride, vinylidene fluoride / hexafluoropropylene copolymer, a polyacrylonitrile, polymethylmethacrylate}, etc. are mentioned. The addition of said physical-properties regulator is usually 20 or less % of the weight preferably 50 or less % of the weight to a cross-linking monomer.

[0060] If it illustrates about said acrylate monomer, the partial saturation monomer of two or more organic functions will be mentioned suitably. More in an example 2 organic-functions (meta) acrylate {ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, Propylene GURIKORUJI (meta) acrylate, an adipic acid and dineopentyl glycol S TERUJI (meta) acrylate, With a degrees of polymerization of two or more polyethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, with a degrees of polymerization of two or more polypropylene GURIKORUJI (meta) acrylate, The di(meth)acrylate of a polyoxyethylene / polyoxypropylene copolymer, }, such as butane JIORUJI (meta) acrylate and hexamethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, 3 organic-functions (meta) acrylate {TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, GURISERINTORI (meta) acrylate, the Tori (meta) acrylate of the ethylene oxide addition product of a glycerol, The Tori (meta) acrylate of the propylene oxide addition product of a glycerol, } and the polyfunctional (meta) acrylate {pentaerythritol tetrapod (meta) acrylate, diglycerol hexa (meta) acrylate}, etc. of four or more organic functions, such as ethylene oxide of a glycerol and Tori (meta) acrylate of a propylene oxide addition product, are mentioned. independent in these monomers -- or it can use together and use.

[0061] In said acrylate monomer, 1 organic-functions monomer can also be added for the purpose, such as physical-properties adjustment. As an example of said 1 organic-functions monomer, an unsaturated-carboxylic-acid {acrylic acid, A methacrylic acid, a crotonic acid, a **** leather acid, a vinyl benzoic acid, a maleic acid, Boletic acid, an itaconic acid, a citraconic acid, mesaconic acid, a methylene malonic acid, } and partial saturation sulfonic acids {a styrene sulfonic acid, an acrylamide-isobutane sulfonic acid}, etc., such as aconitic acid, or those salts (Li salt --) Na salt, K salt, ammonium salt, tetra-alkyl ammonium salt, etc., These unsaturated carboxylic acid Moreover, aliphatic series or alicyclic alcohol of C1-C18, what was partially esterified by the alkylene (C2-C4) glycol, the polyalkylene (C2-C4) glycol, etc. (methylmalate --) what was amidated partially [mono-hydroxyethyl malate etc.] at ammonia and the 1st class, or secondary amine (the maleic-acid monoamide --) N-methyl-maleic-acid monoamide, N, and N-diethyl maleic-acid monoamide etc., (Meta) the aliphatic series (methyl and ethyl --) of acrylic ester [C1-C18 The ester of alcohol, such as propyl, butyl, 2-ethylhexyl, and stearyl, and an acrylic acid (meta); or an alkylene (C2-C4) glycol (ethylene glycol and propylene glycol --) polyalkylene (C2-C4) glycols (a polyethylene glycol --), such as 1,4-butanediol Ester [of a polypropylene glycol and an acrylic acid (meta)]; (meta) Acrylamide or N-permutation (meta) acrylamide [(meta) acrylamide,], such as N-methyl (meta) acrylamide and N-methylol (meta) acrylamide; Vinyl ester or allyl ester [vinyl acetate,], such as an acetic-acid allyl compound; Vinyl ether or allyl compound ether [butyl vinyl ether,], such as the dodecyl allyl compound ether; Unsaturated nitrile compound [(meta) acrylonitrile,], such as croton nitril; Unsaturated alcohol [(meta) allyl alcohol etc.]; partial saturation amine [(meta) allylamine,], such as a dimethylaminoethyl (meta) acrylic rate and diethylaminoethyl (meta) acrylate; Heterocycle content monomer [N-vinyl pyrrolidone,], such as vinylpyridine; Olefin system aliphatic hydrocarbon [ethylene, a propylene,], such as a butylene, an isobutylene, a pentene, and an alpha olefin (C6-C50); Olefin system alicyclic hydrocarbon [cyclopentene,], such as a cyclohexene, a cyclo heptene, and norbornene; Olefin system aromatic hydrocarbon [styrene,]; partial saturation imide, such as alpha methyl styrene and a stilbene [maleimide] etc.; a halogen content monomer [a vinyl chloride, a vinylidene chloride, vinylidene fluoride, hexafluoropropylene], etc. is mentioned.

[0062] When it illustrates about said epoxy monomer, glycidylethers {bisphenol A diglycidyl ether, Bisphenol F diglycidyl ether, bromination bisphenol A diglycidyl ether, }, such as phenol novolak glycidyl ether and cresol novolak glycidyl ether, Glycidyl ester {hexahydrophthalic acid glycidyl ester, }, glycidyl amines {triglycidyl isocyanurate, such as dimer acid glycidyl ester, }, such as a

tetraglycidyl ether diamino phenylmethane, and a line -- aliphatic series epoxide {epoxidation polybutadiene -- }, such as epoxidized soybean oil, and alicycle group epoxide {3,4-epoxy-6-methylcyclohexylmethyl carboxylate, 3, and 4 epoxycyclohexylmethyl carboxylate} etc. are mentioned. They can be used for these epoxy resins, being able to add and stiffen independent or a curing agent.

[0063] As an example of said curing agent, aliphatic series polyamine {diethylenetriamine, }, such as -2, 4 and 8, and triethylenetetramine, 3, and 9-(3-aminopropyl) oxaspiro [10-TETORO] [5, 5] undecane, Aromatic series polyamine {meta-xylene diamine, a diamino phenylmethane}, etc. Polyamides {dimer acid polyamide etc. acid-anhydrides} [phthalic anhydride, Tetrahydro methyl phthalic anhydride, hexahydro phthalic anhydride, trimellitic anhydride, Anhydrous methyl NAJIKKU acid], phenols {a phenol novolak} etc., The poly mercaptan [polysulfide] etc., tertiary amines {a tris (dimethyl aminomethyl) phenol, 2-ethyl-4-methylimidazole}, etc., a Lewis acid complex {a boron trifluoride, an ethylamine complex}, etc., etc. are mentioned.

[0064] When it illustrates about the monomer which has said isocyanate radical, toluene diisocyanate, Diphenylmethane diisocyanate, 1, 6-hexamethylene diisocyanate, 2, 2, 4(2, 2, 4)-TORIMECHIRU-hexamethylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4'-dicyclohexyl methane diisocyanate, 3, 3 '- dimethyl diphenyl 4 and 4'-diisocyanate, dianisidine diisocyanate, Meta xylene diisocyanate, trimethyl xylene diisocyanate, isophorone diisocyanate, 1, 5-naphthalene diisocyanate, trans-1, 4-cyclohexyl diisocyanate, lysine diisocyanate, etc. are mentioned.

[0065] In constructing a bridge in the monomer which has said isocyanate radical Polyol and polyamine [2 organic-functions compound {water, Ethylene glycol, propylene glycol, a diethylene glycol, }, such as dipropylene glycol, a 3 organic-functions compound {glycerol, trimethylol propane, }, such as 1, 2, 6-hexane triol, and triethanolamine, 4 organic-functions compound {pentaerythritol, Ethylenediamine, tolylenediamine, diphenylmethane diamine, }, such as a tetra-methylol cyclohexane and methyl glucoside, 5 organic-functions compound {2, 2 and 6, 6-tetrakis (hydroxymethyl) cyclohexanol, }, such as diethylenetriamine, a 6 organic-functions compound {sorbitol, a mannitol, }, such as dulcitol, 8 organic-functions compound [sault cloth etc.]], and polyether polyols {said polyol or the propylene oxide of polyamine, and/or an ethyleneoxide addition product} The polyester polyol [aforementioned polyol and a polybasic acid {adipic acid, o -- m -- para phthalic acid -- a succinic acid -- an azelaic acid -- a sebacic acid -- a ricinoleic acid --} -- a condensate -- poly -- a caprolactone -- polyol -- {-- Pori -- epsilon - a caprolactone -- etc. --} -- hydroxycarboxylic acid -- a polycondensation -- an object -- etc. - -] -- etc. -- active hydrogen -- having -- a compound -- it can use together .

[0066] A catalyst can be used together in said crosslinking reaction. When it illustrates about said catalyst, organotin compounds and trialkylphosphine Amines [monoamine {N and N-dimethyl cyclohexylamine, }, such as triethylamine, and annular monoamines {a pyridine, N-methyl morpholine}, etc. Diamine {N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine, }, such as N, N, N', N'-tetramethyl 1, and 3-butanediamine, and triamine {N, N, N', N'-pentamethyl diethylenetriamine}, etc. Hexamines {N, N, and N'N'-tetrapod (3-dimethylaminopropyl)-methane diamine} etc. Those salts, such as annular polyamine {diazabicyclo octane (DABCO), N, and N'-dimethyl piperazine, 1, 2-dimethyl imidazole, 1, and 8-diazabicyclo (5, 4, 0) undecene -7 (DBU)} etc., etc. are mentioned.

[0067] After carrying out the laminating of the front stirrup to which the lithium secondary battery concerning this invention carries out the laminating of for example, the separator for lithium secondary batteries, a positive electrode, and the negative electrode for an electrolyte, it is poured in, and finally it is suitably produced by closing by the sheathing material. Moreover, as for an electrolyte, in the lithium secondary battery which comes to wind the generation-of-electrical-energy element with which the laminating of a positive electrode and the negative electrode was carried out through the separator for lithium secondary batteries, it is desirable to pour in a generation-of-electrical-energy element before and after said winding. As a pouring-in method, it is possible to pour in by ordinary pressure, and the vacuum impregnation approach and the pressurization sinking-in approach are also usable.

[0068] As an ingredient of the sheathing object of a lithium secondary battery, the iron which

carried out nickel plating, stainless steel and aluminum, a metal resin complex film, etc. are mentioned as an example. For example, the metal resin complex film of a configuration of having put the metallic foil with the resin film is desirable. Although it will not be limited if it is foils without a pinhole, such as aluminum, iron, nickel, copper, stainless steel, titanium, gold, and silver, as an example of said metallic foil, desirable lightweight and cheap aluminium foil is desirable. Moreover, considering the resin film which the polyethylene terephthalate film, the nylon film, etc. thrust and was excellent in reinforcement as a resin film by the side of the cell exterior as a resin film by the side of the interior of a cell, thermal melting arrival, such as a polyethylene film and a nylon film, is possible, and the film which has solvent resistance is desirable.

[0069] It is not limited especially about the configuration of a lithium secondary battery, and the coin cell which has the separator of a positive electrode, a negative electrode and a monolayer, or a double layer, a carbon button cell, the cylindrical cell which has the separator of the shape of a positive electrode, a negative electrode, and a roll further, a square shape cell, a flat mold cell, etc. are mentioned as an example.

[0070]

[Example] This invention is not limited by the following publications although this invention is further explained below at a detail based on an example.

[0071] (Example 1) The reaction vessel used for production this example of $\text{Li}_1.0\text{Mn}_{0.33}\text{nickel}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ is the thing of the cylindrical shape which equipped the upper part with the overflow pipe for always discharging a reactive crystallization object slurry out of a system with constant flow, and the volume is 15L. Water was 13L Put into this reaction vessel, and the sodium-hydroxide water solution was added 32% so that it might be further set to $\text{pH}=11.6$. It stirred by 1350rpm using the agitator equipped with the 70mmphi paddle type impeller, and the solution temperature in a reaction vessel was kept at 50 degrees C at the heater. Mixed the 1.7 mol/L nickel-sulfate water solution, the 1.1 mol/L manganese-sulfate water solution, and the 4wt% hydrazine water solution at a rate of 11:17:0.36 (L) by the volume ratio, respectively, and it was made to dissolve in this mixed liquor 4.92kg of crystals of cobalt sulfate 6 monohydrate, and considered as the raw material solution of nickel/Mn/Co=3/3/3 (mole ratio). 13 mL/min and 6 mol/L ammonium-sulfate water solution were continuously dropped for this raw material solution at the reaction vessel by the flow rate of 0.9 mL/min. Moreover, the sodium-hydroxide water solution was intermittently thrown in 32% so that pH of the solution in a reaction vessel might become fixed with 11.3. Moreover, it controlled by the heater intermittently so that the solution temperature in a reaction vessel became fixed with 50 degrees C. 120 hours after starting the injection of a raw material solution, the slurry of the nickel-Mn-Co multiple oxide which is a reactive crystallization object (coprecipitate) was continuously extracted from the overflow pipe for 24 hours. The extracted slurry was rinsed and filtered. This was dried at 100 degrees C for 20 hours, and the desiccation powder of a nickel-Mn-Co multiple oxide was obtained.

[0072] Weighing capacity of the nickel-Mn-Co multiple oxide powder and lithium-hydroxide monohydrate powder which were obtained was carried out so that it might be set to $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Mn}+\text{Co})=1.02$, and it fully mixed. ***** made from an alumina was filled up with this, and using the electric furnace, it held at a temperature up and 1000 degrees C to 1000 degrees C in 100 degrees C /under oxygen gas circulation for 15 hours in an hour, and it cooled to 600 degrees C in 100 degrees C /in an hour, and cooled radiationally after that. X-ray diffraction analysis showed that a Li-nickel-Mn-Co multiple oxide was a single phase which has $\alpha\text{-NaFeO}_2$ structure. By ICP AEM, the presentation of a Li-nickel-Mn-Co multiple oxide was searched for with $\text{Li}_1.0\text{Mn}_{0.33}\text{nickel}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$. Gestalt observation by the scanning electron microscope (SEM) was performed. Although the photograph of 5,000 scale factors is shown in drawing 1, the secondary particle which a primary particle with a uniform square consists of by condensing is accepted. When the average of a primary particle diameter was computed by having carried out solid sphere approximation of the primary particle of 100 points of arbitration, it asked with 1.1 micrometers. It asked with $0.6\text{m}^2/\text{g}$ as a result of the BET specific surface area measurement by N_2 adsorption.

[0073] (Example 2) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may

become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.06:1:1:1 about Mn-nickel-Co multiple oxide powder and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 950 degrees C under circulation of oxygen gas for 15 hours was produced like the example 1. The average diameter of the primary particle computed by SEM analysis was called for with 0.92 micrometers. It asked with 0.65m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0074] (Example 3) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.06:1:1:1 about Mn-nickel-Co multiple oxide powder and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 1050 degrees C under circulation of oxygen gas for 15 hours was produced like the example 1. The average diameter of the primary particle computed by SEM analysis was called for with 1.38 micrometers. It asked with 1.1m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0075] (Example 4) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.06:1:1:1 about Mn-nickel-Co multiple oxide powder and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 900 degrees C under circulation of oxygen gas for 15 hours was produced like the example 1. The average diameter of the primary particle computed by SEM analysis was called for with 0.76 micrometers. It asked with 0.7m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0076] (Example 5) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.06:1:1:1 about Mn-nickel-Co multiple oxide powder and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 850 degrees C under circulation of oxygen gas for 15 hours was produced like the example 1. As shown in the SEM photograph (drawing 2) of 5,000 scale factors, development of a particle was imperfect a little as compared with drawing 1 . As a result of carrying out 100 point sampling of the primary particle of arbitration and computing the mean particle diameter of a primary particle, it asked with 0.64 micrometers. It asked with 0.75m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0077] (Example 1 of a comparison) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.30:1:1:1 about a Mn-nickel-Co precursor and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 1100 degrees C under circulation of oxygen gas for 15 hours was produced like the example 1. The average diameter of the primary particle computed by SEM analysis was called for with 3.2 micrometers. It asked with 0.1m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0078] (Example 2 of a comparison) The positive active material of the presentation which is mixed so that it may become the element ratio of Li:Mn:nickel:Co=3.15:1:1:1 about a Mn-nickel-Co precursor and LiOH-H₂O, and is shown by Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ like an example 1 except heat-treating at 1050 degrees C under circulation of oxygen gas for 45 hours was produced like the example 1. As shown in the SEM photograph (drawing 3) of 5,000 scale factors, the primary particle of the square indeterminate form was accepted. As a result of carrying out 100 point sampling of the primary particle of arbitration and computing the mean particle diameter of a primary particle, it asked with 2.6 micrometers. It asked with 0.1m²/g as a result of the BET specific surface area measurement by N₂ adsorption.

[0079] (3 yuan state diagram of LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂) LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ used as positive active material In an empirical formula Li_xMn_aNi_bCo_cO₂, since it is = (a, b, c) (33 0. 33 0. 33) As shown in the 3 yuan state diagram of drawing 5 , it turns out that (a, b, c) exist in the interior of the square ABCD which makes Point A (5 0. 5 0. 0), Point B (55 0. 45 0. 0), Point C (35 0. 25 0. 0.4), and Point D (3 0. 3 0. 0.4) top-most vertices.

[0080] (Production of a lithium secondary battery) Li_{1.0}Mn_{0.33}nickel_{0.33}Co_{0.33}O₂ which is positive active material and which was compounded as mentioned above, and the polyvinylidene fluoride (PVdF) which is the acetylene black and the binder which are an electric conduction agent were mixed at a rate of the weight ratio 85:10:5, and the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)

was added, it kneaded enough, and the positive-electrode paste was obtained. After having applied said positive-electrode paste to one field on an aluminium foil charge collector with a thickness of 20 micrometers, applying like the field of another side after air drying in about 25-degree C ordinary temperature and drying at 130 degrees C under reduced pressure for 12 hours, press working of sheet metal was carried out, and it judged to the discoid of 2.1cm, and considered as the positive electrode.

[0081] The artificial graphite (magnitude (Lc)55nm of the microcrystal of the mean particle diameter of 6 micrometers, 0.337nm (d002) of spacings by the X-ray diffraction method, and the direction of a c-axis) and polyvinylidene fluoride (PVdF) which are a negative-electrode ingredient were mixed at a rate of the weight ratio 95:5, and the N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was added, it kneaded enough, and the negative-electrode paste was obtained. Next, after having applied said negative-electrode paste to one field of electrolytic copper foil with a copper foil charge collector with a thickness of 15 micrometers top thickness of 12 micrometers, applying like the field of another side after air drying in about 25-degree C ordinary temperature and drying at 130 degrees C under reduced pressure for 12 hours, press working of sheet metal was carried out, and it judged to the discoid of 2.1cm, and considered as the negative electrode. LiPF₆ which is a fluorine-containing electrolyte salt was dissolved in the mixed solvent which mixed ethylene carbonate and diethyl carbonate at a rate of a volume ratio 1:1 by the concentration of 1 mol/l, and nonaqueous electrolyte was created. The moisture content in said electrolyte was set to less than 20 ppm.

[0082] The dew-point produced the coin mold lithium secondary battery of examples 1-5 and the examples 1-2 of a comparison under the desiccation ambient atmosphere -50 degrees C or less using the member mentioned above. The positive electrode was stuck by pressure and used for the positive-electrode can to which the positive-electrode charge collector was attached. The negative electrode was stuck by pressure and used for the negative-electrode can to which the negative-electrode charge collector was attached. The coin mold lithium secondary battery has composition carried out in the lid with the coin cell lid 5, after a positive electrode 1 and a negative electrode 2 are held through a separator 3 into the coin cell battery case 4, as shown in the sectional view of drawing 4, and more specifically between the coin cell battery case 4 and the coin cell lid 5, the resin packing 8 is inserted. Here, the positive electrode 1 is held so that it may be stuck to the positive-electrode charge collector 6 formed inside the coin cell battery case 4 by pressure. Moreover, the negative electrode 2 is held so that it may be stuck to the negative-electrode charge collector 7 formed inside the coin cell lid 5 by pressure. The fine porosity film made from polypropylene was used for the separator 3. The coin mold lithium cell with a diameter [of 20mm] and a thickness of 1.6mm was produced using the above-mentioned positive electrode 1, a negative electrode 2, a separator 3, and nonaqueous electrolyte.

[0083] (Cell characteristic test) Six coin mold lithium secondary batteries of examples 1-5 and the examples 1-2 of a comparison are produced respectively, and it is 10 cycle ***** about initial charge and discharge. Making the charge conditions at this time into current 0.1ItA (rate of 10 time amount), and the constant current constant-potential charge of 4.2V, discharge conditions made current 0.1ItA (rate of 10 time amount), and a termination electrical potential difference the constant-current discharge of 3.0V. The average of the discharge capacity of 10 cycle eye was made into discharge capacity. Then, the cycle trial was performed. Making the charge conditions of this cycle trial into 1.0ItA (rate of 1 time amount), and the constant current constant-potential charge of 4.2V, discharge conditions made current 1.0ItA (rate of 1 time amount), and a termination electrical potential difference the constant-current discharge of 3.0V. The average of the discharge capacity after 30 cycles in six cells estimated the cycle engine performance. The result of a cell characteristic test is shown in Table 1.

[0084]

[Table 1]

表1

電池名	焼成条件		正極活物質			電池性能	
	熱処理温度 (°C)	熱処理時間 (時)	1次粒子の 平均直径 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)	組成	放電容量 (mAh/g)	サイクル性能 (mAh/g)
実施例1	1000	15	1.1	0.6	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	160	160
実施例2	950	15	0.92	0.65	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	160	160
実施例3	1050	15	1.38	1.1	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	160	160
実施例4	900	15	0.76	0.7	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	155	135
実施例5	850	15	0.64	0.75	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	150	120
比較例1	1100	15	3.2	0.1	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	110	60
比較例2	1050	45	2.6	0.1	$\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	120	60

[0085] As shown in Table 1, the cell using the positive active material of examples 1-3 with which the average diameter and specific surface area of a primary particle of a multiple oxide were made into within the limits specified to this invention showed the very good cell engine performance. That is, the good cycle engine performance until discharge capacity is very as high as 160 or more mAh/g, and discharge capacity does not fall at all after 30 cycle ***** and it is hard being said to a further very surprising thing that repeat charge and discharge are believed was checked.

[0086] Moreover, although the average diameter and specific surface area of a primary particle were within the limits specified to this invention and the cell using the positive active material of examples 4 and 5 excelled the comparison cell in the cell engine performance since the heat treatment temperature at the time of production of positive active material was less than 950 degrees C, in the cycle engine performance, it turned out especially that it is less than examples 1-3. This has high possibility that a certain fault existed in the crystal structure, the crystal structure changed with the repeats of charge and discharge, and migration of Li was checked. In creation of the multiple oxide which is positive active material, the average diameter of a primary particle is 3.0 micrometers or less, and the result of the above example showed that the case where a BET specific surface area has a fine-particles property more than $0.2\text{m}^2/\text{g}$ was desirable especially in this invention.

[0087] Discharge capacity and the cycle engine performance are large, and both the cells of the example 1 of a comparison which the average diameter and specific surface area of a primary particle of a multiple oxide specify to this invention and which was made out of range, and the example 2 of a comparison fell. These particles were ground, and although the cell engine performance has improved a little as a result of reducing mean particle diameter by making primary particle weight increase, the still low value was shown. From this result, since primary particle diameter grew, and in addition to the openings in a secondary particle decreasing in number, and it becoming impossible to contact the electrolytic solution and a primary particle it grew up so that the primary particle exceeded the effective diffusion length of Li, it is presumed to be the cause that conductivity fell.

[0088] In addition, although illustrated about the precipitate production technique by the continuous magnetization method in production of a nickel-Mn-Co coprecipitate in this example, also when karyogenesis produces in a batch format under the conditions exceeding nuclear growth as previous effectiveness also described for example, it is checking that the same effectiveness is expectable. Moreover, although only the $0.33\text{OLi}1.0\text{Mn}0.33\text{nickel}0.33\text{Co}2$ presentation of Mn:nickel:Co=1:1:1 was illustrated in this example, it is checking that the same effectiveness is demonstrated also in other presentations. Moreover, although illustrated about the carbon button mold cell of a laminating mold, the effectiveness of this invention is not limited to a cell configuration, and when the winding type electrode was used [for example,] as the generation-of-electrical-energy element, or even when a cell configuration is made cylindrical, the same result is completely obtained.

[0089]

[Effect of the Invention] According to the positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 1, it is the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), and nickel (nickel) as a configuration element at least. Since the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel multiple oxide is 2.0 micrometers or less and an N₂-BET specific surface area is more than 0.4m²/g It has a high discharge capacity and the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance can be offered.

[0090] According to the positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 2, it is the positive active material for lithium secondary batteries containing the Li-Mn-nickel-Co multiple oxide which uses a lithium (Li), manganese (Mn), nickel (nickel), and cobalt (Co) as a configuration element at least. Since the average diameter of the primary particle of said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide is 3.0 micrometers or less and an N₂-BET specific surface area is more than 0.2m²/g It has a high discharge capacity and the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance can be offered.

[0091] According to the positive active material for lithium secondary batteries concerning claim 3, while having the alpha-NaFeO₂ crystal structure, said Li-Mn-nickel multiple oxide or said Li-Mn-nickel-Co multiple oxide Empirical formula $LixMnaNibCocO_2$ (however, a, b, and c) It is the value of range which exists in the interior of the square ABCD with which (a, b, c) make Point A (5 0. 5 0. 0), Point B (55 0. 45 0. 0), Point C (35 0. 25 0. 0.4), and Point D (3 0. 3 0. 0.4) top-most vertices on a 3 yuan state diagram. $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ -- it is -- since it is expressed, especially, it has a high discharge capacity and the positive active material for lithium secondary batteries which can produce the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance can be offered.

[0092] Since it has the positive electrode containing the positive active material for lithium secondary batteries concerning this invention, a negative electrode containing the negative-electrode ingredient which can occlusion emit a lithium ion, and a nonaqueous electrolyte according to the lithium secondary battery concerning claim 4, it has a high discharge capacity and the lithium secondary battery excellent in the cycle engine performance can be offered.

[Translation done.]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 5] It is a 3 yuan state diagram explaining the positive active material of an example.

8 Resin Packing

[Translation done.]

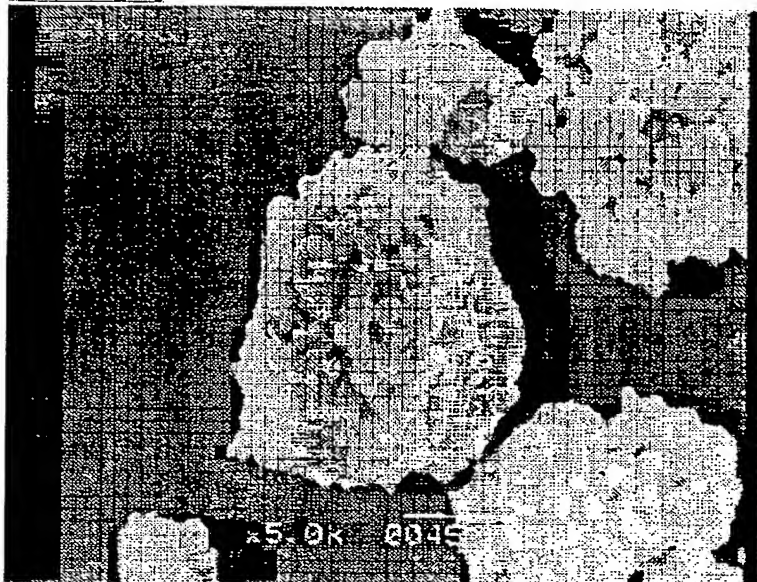
* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

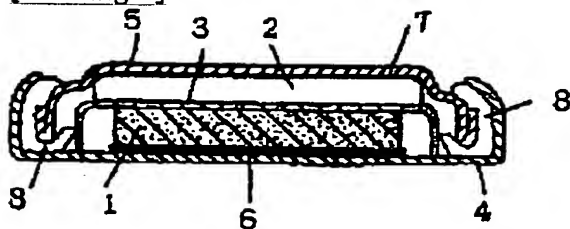
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

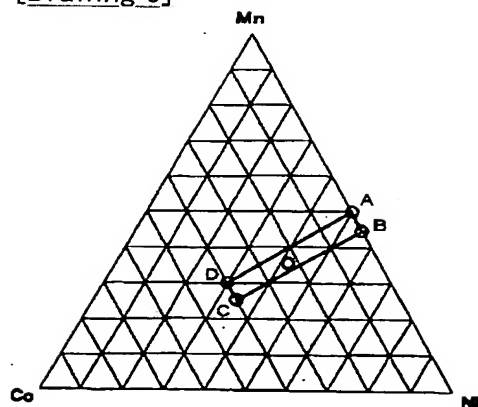
[Drawing 1]



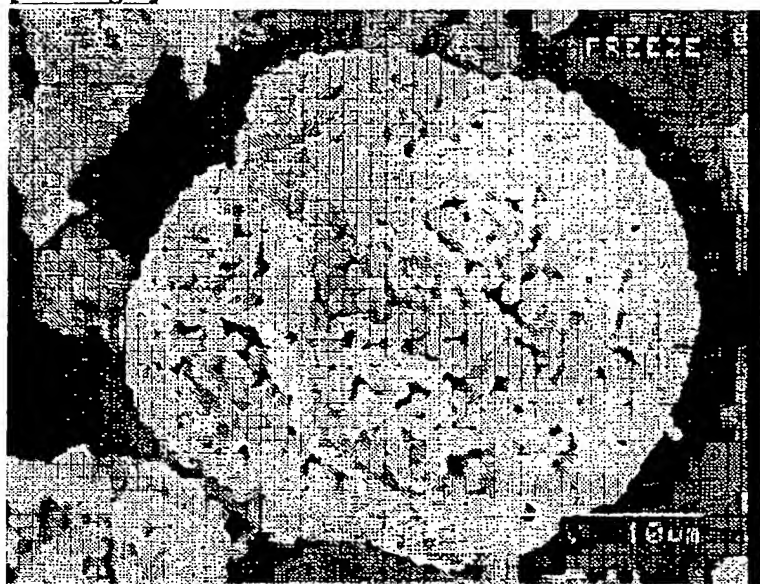
[Drawing 4]



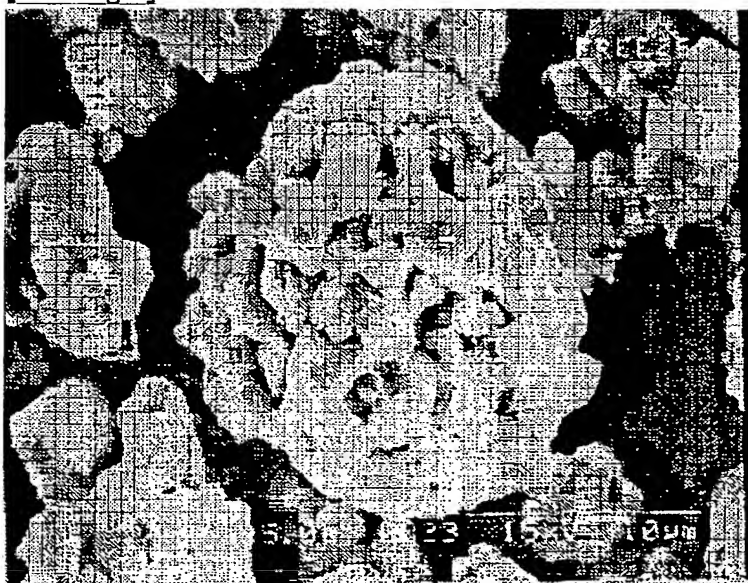
[Drawing 5]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

**POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR USE IN LITHIUM SECONDARY BATTERY AND
LITHIUM SECONDARY BATTERY USING THE SAME**

Patent number: JP2003068299
Publication date: 2003-03-07
Inventor: SHIOZAKI RYUJI; OKABE KAZUYA; YUFU HIROSHI; OSHITANI
MASAHIKO
Applicant: YUASA BATTERY CO LTD
Classification:
- international: **C01G53/00; H01M4/58; H01M10/40; C01G53/00; H01M4/58; H01M10/36;**
(IPC1-7): H01M4/58; C01G53/00; H01M10/40
- european:
Application number: JP20010253892 20010824
Priority number(s): JP20010253892 20010824

Report a data error here

Abstract of JP2003068299

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for use in a lithium secondary battery that can produce the lithium secondary battery having high discharge capacity and superior cycle performance, and to provide the lithium secondary battery having high discharge capacity and superior cycle performance. **SOLUTION:** This positive electrode active material for use in the lithium secondary battery contains a Li-Mn-Ni composite oxide characterized in that a mean diameter of primary particles of the Li-Mn-Ni composite oxide is $2.0\ \mu\text{m}$ or less and N_2 -BET specific surface area is $0.4\ \text{m}^2/\text{g}$ or more. Then, the positive electrode active material for use in the lithium secondary battery contains a Li-Mn-Ni-Co composite oxide characterized in that a mean diameter of primary particles of the Li-Mn-Ni-Co composite oxide is $3.0\ \mu\text{m}$ or less and N_2 -BET specific surface area is $0.2\ \text{m}^2/\text{g}$ or more.

図面代用写真



(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68299

(P2003-68299A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	キーワード ⁸ (参考)
H01M 4/58		H01M 4/58	4G048
C01G 53/00		C01G 53/00	A 5H029
H01M 10/40		H01M 10/40	Z 5H050

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全16頁)

(21) 出願番号 特願2001-253892(P2001-253892)

(22) 出願日 平成13年8月24日 (2001.8.24)

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号

(72) 発明者 塩崎 竜二

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

(72) 発明者 岡部 一弥

大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社ユアサコーポレーション内

(74) 代理人 100116182

弁理士 内藤 照雄

最終頁に続く

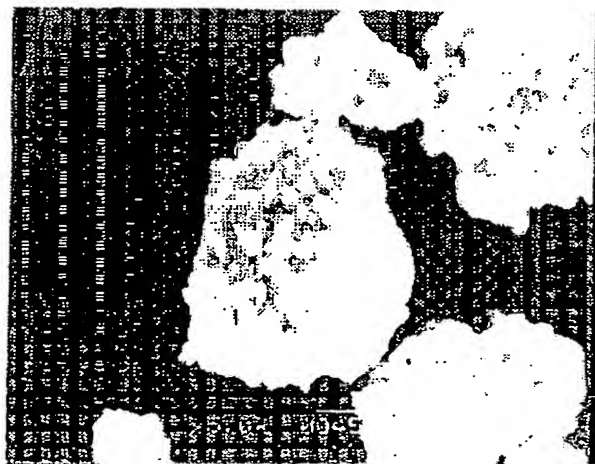
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質、及び、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 Li-Mn-Ni 複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記 Li-Mn-Ni 複合酸化物の1次粒子の平均直径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。また、Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記 Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

図面代用写真



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とを構成元素とするLi-Mn-Ni複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni複合酸化物の1次粒子の平均直径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とを構成元素とするLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記Li-Mn-Ni複合酸化物または前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結晶構造を有するとともに、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、a、b、cは、三元状態図上において、(a, b, c)が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.45, 0.55, 0)と点C(0.25, 0.35, 0.4)と点D(0.3, 0.3, 0.4)とを頂点とする四角形ABCDの内部に存在するような範囲の値であり、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ である)で表される複合酸化物であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項1～3のいずれか一項に記載のリチウム二次電池用正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を含有する負極と、非水系電解質とを有するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質、及び、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池等の非水系電解質二次電池は高いエネルギー密度を示し、高電圧であることから小型携帯端末や移動体通信装置などへの電源として広く使用されている。リチウム二次電池用正極活物質には、リチウムの挿入・脱離の繰り返しによっても結晶構造が安定で、かつ電気化学的作動容量が大きいことが要求される。

【0003】 現在、作動電圧が4V付近のものとしては、層状構造のリチウムコバルト酸化物(LiCoO_2)やリチウムニッケル酸化物(LiNiO_2)、又は

スピネル構造を持つリチウムマンガン酸化物(LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)等を基本構成とするリチウムと遷移金属との複合酸化物が知られている。これら高エネルギー密度を期待できる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造を有する正極活物質の中でも、 LiCoO_2 等で表されるリチウムコバルト複合酸化物は民生用のリチウムイオン電池などに広く用いられているが、コバルトが希少金属であり、価格が高いといった問題があった。また、 LiNiO_2 等で表されるリチウムニッケル複合酸化物は、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 と比較して高いエネルギー密度を示すことからその実用化の検討が数多くなされている。しかしながら、前記 LiNiO_2 は、充放電に伴って結晶構造に変化が起こるため、充放電性能が悪いという問題点があった。

【0004】 この原因は、Kanno, R.; Kubo, H.; Kawamoto, Y.; Kamiyama, T.; Izumi, F.; Takeda, Y.; Takano, M. Phase Relationship and Lithium Deintercalation in Lithium Nickel Oxides. J. Solid State Chem. 110(2), 1994, 216-225.によれば、原料に用いるNi(II)塩を 600°C 以上の酸素雰囲気下でNi(III)に酸化させる過程で、Liが Li_2O 等の形態で脱離することによるとされている。即ち、このような欠損したサイトにNiあるいはLiが不規則に拡散するため、Li移動が阻害され、これによって容量低下を引き起こすと考えられている。

【0005】 これを解決する手段として、 LiNiO_2 のNiサイトを異種元素で置換する技術が広く開示されている。例えば、米国特許第5626635号明細書(1997)には、 Li-Mn-Ni-O 元素系に係わる技術が開示されている。また米国特許第6040090号明細書(2000)及び特開平8-213015号公報には、 Li-Mn-Ni-Co-O 元素系に係わる技術が開示されている。これらの活物質は、いずれも高い初期放電性能を示すが、充放電の繰り返しによる容量低下が大きく、実用化には至っていない。

【0006】 また、特開平8-171910号公報には、Niの一部をMnに確実に置換するために 800°C 以上の高温で合成すると、結晶中でLiの入るべきサイトにNiやMnが入り込んでしまい、結晶構造が乱れてしまいサイクル可逆性や放電容量が低下することが指摘されている。このため、該公報では $\text{LiNi}_{1-\alpha}\text{Mn}_\alpha\text{O}_2$ で表される α の値を0.05～0.30とし、 600°C ～ 800°C で焼成することで、問題を解決している。しかしながら、この方法によっても、 LiNiO_2 の特性に起因した充放電の繰り返しによる放電容量の劣化という問題が依然としてあった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作

製可能なリチウム二次電池用正極活物質、及び、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、1次粒子の平均直径と N_2 -BET比表面積とが特定範囲内とされた複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質を使用することによって、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の技術的構成および作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は本発明を制限するものではない。

【0009】請求項1に係るリチウム二次電池用正極活物質は、少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とを構成元素とするLi-Mn-Ni複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni複合酸化物の1次粒子の平均直径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。このような構成によれば、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

【0010】請求項2に係るリチウム二次電池用正極活物質は、少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とを構成元素とするLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴としている。このような構成によれば、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

【0011】請求項3に係るリチウム二次電池用正極活物質は、前記Li-Mn-Ni複合酸化物または前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結晶構造を有するとともに、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、a、b、cは、三元状態図上において、(a、b、c)が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.45, 0.55, 0)と点C(0.25, 0.35, 0.4)と点D(0.3, 0.3, 0.4)とを頂点とする四角形ABCDの内部に存在するような範囲の値であり、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ である)で表される複合酸化物であることを特徴としている。特に、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。

【0012】請求項4に係るリチウム二次電池は、本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質を含有する正極

と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を含有する負極と、非水系電解質とを有するので、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池とすることができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を例示するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。本発明に係るリチウム二次電池(以下、単に“電池”ともいう)は、リチウム二次電池用正極活物質(以下、単に“正極活物質”ともいう)を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を含有する負極と、電解質塩が非水溶媒に含有された非水系電解質とを有し、一般的には、正極と負極との間に、セパレータが設けられる。

【0014】まず、本発明において、正極を構成する第一の正極活物質は、少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とを構成元素とするLi-Mn-Ni複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni複合酸化物の1次粒子の平均直径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面積(以下、単に比表面積ともいう)が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを要件としている。Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の1次粒子の平均直径が $2.0\mu\text{m}$ を超えると、放電特性(放電容量)とサイクル特性等の電池特性が低下する。これは、前記平均直径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であると、電解液と広く接触することができ、その結果、高い電池特性を達成できるのに対して、平均直径が $2.0\mu\text{m}$ を超えると、粒子間隙に電解液が浸透しにくく、Liの拡散あるいは電子伝導が、固体粒子の内部で律速されることによるものと考えられる。

【0015】好ましくは、平均直径は、 $2.0\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.2\mu\text{m}$ 以上であると、充電時の活物質の熱安定性が高く、なおかつ高密度化が図れるという点から好ましい。また、比表面積が $0.4\text{m}^2/\text{g}$ より小さいと、正極活物質の粉体が電解液と接触しにくくなり、サイクル性能等の電池性能が低下することとなる。好ましくは、比表面積は、 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.6\text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $4.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下であるのが、充電時の活物質の熱安定性が高く、なおかつ高密度化が図れるという点から好ましい。

【0016】また、本発明において、正極を構成する第二の正極活物質は、少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とを構成元素とするLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 N_2 -BET比表面

積が $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを要件としている。 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、放電特性(放電容量)とサイクル特性等の電池特性が低下する。これは、前記平均直径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、電解液と広く接触することができ、その結果、高い電池特性を達成できるのに対して、平均直径が $3.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、粒子間隙に電解液が浸透しにくく、 Li の拡散あるいは電子伝導が、固体粒子の内部で律速されることによるものと考えられる。

【0017】好ましくは、平均直径は、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、充電時の活物質の熱安定性が高く、なおかつ高密度化が図れるという点から好ましい。また、比表面積が $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと、粒子が高密度化することによって正極活物質の粉体が電解液と接触しにくくなり、サイクル性能等の電池性能が低下することとなる。好ましくは、比表面積は、 $0.2\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、充電時の活物質の熱安定性が高く、なおかつ高密度化が図れるという点から好ましい。

【0018】本発明の第一及び第二の正極活物質を構成する複合酸化物は、1次粒子の大きさが上記に記載する範囲を有していればよいが、これら1次粒子が多数凝集した2次粒子の大きさ及び形状も電池特性に影響を与えることが多いので、2次粒子の直径が、 $5\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好ましく、より好ましくは $8\text{ }\mu\text{m}\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ である。また、これら2次粒子の粒径分布は、適宜設計することが可能であるが、例えば、1次粒子と2次粒子の粒子比率を変えるなどして、より高い電池性能を供することが可能となる。

【0019】本発明の第一及び第二の正極活物質を構成する複合酸化物は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結晶構造を有するとともに、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ (但し、 a, b, c は、三元状態図上において、 (a, b, c) が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.45, 0.55, 0)と点C(0.25, 0.35, 0.4)と点D(0.3, 0.3, 0.4)とを頂点とする四角形ABCDの内部に存在するような範囲の値であり、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ である)で表される複合酸化物であるのが好ましく、これにより、特に、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製できる。尚、上記組成式において、 a, b 及び c の値は、熱処理前の混合物に含まれるそれぞれの遷移金属化合物の混合比を定めることによって、任意に設定することができる。

【0020】上記組成式において、 a が上記範囲から外れる場合、すなわち Mn の量が外れる場合には、放電容量が低下するという問題が生じる傾向がある。上記組成

式において、 b が上記範囲から外れる場合、すなわち Ni の量が外れる場合には、充電時の活物質の熱安定性に劣る、または、サイクル性能にも劣る、という問題が生じる傾向がある。また、上記組成式において、 c が上記範囲から外れる場合、すなわち Co の量が外れる場合には、充電時の活物質の熱安定性に劣るという問題が生じる傾向がある。さらに、上記組成式において、 Li 以外の遷移金属に対する Li の量を規定する「 $x/(a+b+c)$ 」が上記範囲から外れる場合、放電容量とサイクル性能とに悪影響を及ぼすという問題が生じる傾向がある。

【0021】本発明の正極活物質は、正極活物質を構成する複合酸化物が上記に記載した粒径及び比表面積を有していれば、その製造方法は限定されるものではないが、特に好ましい製造方法について以下に詳述する。

【0022】本発明に係る第一及び第二の正極活物質は、それぞれ、「少なくとも Li 成分と Mn 成分と Ni 成分を含有する $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}$ 複合酸化物前駆体」、「少なくとも Li 成分と Mn 成分と Ni 成分と Co 成分とを含有する $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物前駆体」を、 900°C 以上で焼成して得るのが好ましい。焼成温度は、 $900^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ が特に好ましく、 $950^\circ\text{C}\sim 1050^\circ\text{C}$ がとりわけ好ましい。

【0023】焼成温度が 900°C を下回ると、サイクル性能が低下するという問題が生じやすい。一方、焼成温度が 1100°C を上回ると、 Li の揮発によって目標とする組成の複合酸化物が得られにくいなどの作製上の問題や、粒子の高密度化によって電池性能が低下するという問題が生じやすい。これは、 1100°C を上回ると、1次粒子成長速度が増加し、複合酸化物の結晶粒子が大きくなりすぎることに起因しているが、それに加えて、局所的に Li 欠損量が増大して、構造的に不安定となっていることも原因ではないかと考えられる。焼成温度が 950°C 以上であることによって、特に、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製できる。

【0024】 $\text{Li}-\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物前駆体の焼成は、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結晶構造へ化学変化を起こすものであり、この相転移は 700°C でも十分に完結するものの、さらに高い 950°C 以上という高い温度で熱処理することによって、電池性能を著しく向上できる。

【0025】焼成時間は、3時間～50時間が好ましい。焼成時間が50時間を超えると、電池性能上問題はないが、 Li の揮発によって実質的に電池性能に劣る傾向となる。焼成時間が3時間より少ないと、結晶の発達が悪く、電池特性が悪くなる傾向となる。

【0026】以上に、焼成温度と焼成時間について好ましい範囲を記載したが、得られる複合酸化物の1次粒子の平均直径および $\text{N}_2\text{-BET}$ 比表面積が、本発明で規定する範囲となるように適宜選択される。

【0027】Li-Mn-Ni複合酸化物前駆体としては、「Li化合物とMn化合物とNi化合物とを粉碎・混合（物理的に混合）して得られる混合物」や、「Mn化合物とNi化合物とを共沈（化学的に混合）させて得られるMn-Ni共沈物と、Li化合物とを混合させて得られる混合物」などを挙げることができる。また、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物前駆体としては、「Li化合物とMn化合物とNi化合物とCo化合物とを粉碎・混合（物理的に混合）して得られる混合物」や、「Mn化合物とNi化合物とCo化合物とを共沈（化学的に混合）させて得られるMn-Ni-Co共沈物と、Li化合物とを混合させて得られる混合物」などを挙げることができる。

【0028】Li化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム等を、Mn化合物としては、酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、水酸化コバルト、炭酸コバルト、酸化コバルト、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を挙げることができる。

【0029】Mn-Ni共沈物の作製は、MnとNiとが均一に混合された共沈物であることが好ましく、Mn-Ni-Co共沈物の作製は、MnとNiとCoとが均一に混合された共沈物であることが好ましい。Mn-Ni共沈物の作製の一例を挙げれば、Ni、Mnの酸性水溶液を水酸化ナトリウムで沈殿させること好適に作製することができる。また、Mn-Ni-Co共沈物の作製は、Ni、Mn、Coの酸性水溶液を水酸化ナトリウムで沈殿させること好適に作製することができる。この際、反応系中に金属に対して過剰量のアンモニウムイオンを共存させることで、球状の形態を持つ前駆体粒子の作製が可能となる。この場合、元素の価数が変動するようであれば、酸化剤もしくは還元剤を適宜存在させると良い。水酸化物の共存下で共沈物を沈殿させた場合、その形態は水酸化物が主たる生成物となるが、Mnなどは酸化物の形態となることもある。

【0030】本発明に係る正極活物質の製造方法は、例えば、上記した製造方法を使用することによって、正極活物質を構成する複合酸化物が上記に記載した粒径及び比表面積を有するようになれば限定されないが、例えば、Mn、Ni、Coをいずれも水酸化物を經由することによって、Mn-Ni共沈物あるいはMn-Ni-Co共沈物を作製し、Mn-Ni共沈物あるいはMn-Ni-Co共沈物とLi化合物とを混合・熱処理する方法を好適に挙げることができる。なお、Mn-Ni共沈物、Mn-Ni-Co共沈物の作製は、バッチ方式であっても、連続沈殿法であってもよい。

【0031】この方法の場合、Mn-Ni共沈物の粒度分布及びMn-Ni-Co共沈物の粒度分布によって、電池特性に最適な1次粒子径は異なるが、本発明で規定

する1次粒子の範囲にさえあれば、本発明の効果は得られる。即ち、例えばバッチ方式の共沈法のように、結晶の核生成速度が成長速度を上回るような状態で共沈物の作製を行った場合には、熱処理後の粉体の平均分布径は広がる傾向にある。その場合、粉体は1次粒子比率の高い粉体となる。その場合には、たとえ1次粒子径が本発明で規定する上限値に近い値を示しても、孤立した1次粒子が電解液と広く接触する結果、高い充放電特性を示すことになる。一方、連続的に原料液（例えば、Mn化合物とNi化合物とCo化合物との水溶液）の投入と共沈物の採取とを行う連続沈殿法の場合のように、結晶の核成長速度が核発生速度を上回るような条件で作製した共沈物を熱処理した場合は、粉体は1次粒子の多数凝集した均一な球状の2次粒子を形成する傾向がある。そのような場合、1次粒子径は本発明で規定する上限値より大きく下回っているのが特に好ましい。

【0032】本発明のリチウム二次電池を構成する非水電解質は、通常、電解質塩が非水溶媒に含有されたものであり、一般にリチウム電池等への使用が提案されているものが使用可能である。非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酪酸メチル等の鎖状エステル類；テトラヒドロフラン又はその誘導体；1, 3-ジオキサン、1, 4-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 4-ジブトキシエタン、メチルジグリム等のエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジオキソラン又はその誘導体；エチレンスルフィド、スルホラン、スルトン又はその誘導体等の単独又はそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0033】電解質塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSCN 、 LiBr 、 LiI 、 Li_2SO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaSCN 、 NaBr 、 KClO_4 、 KSCN 等のリチウム（Li）、ナトリウム（Na）又はカリウム（K）の1種を含む無機イオン塩、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-maleate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-benzoate}$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-phthalate}$ 、ステアシルスルホン酸リチウム、オクチルスルホン

酸リチウム、ドデシルベンゼンスルホン酸リチウム等の有機イオン塩等が挙げられ、これらのイオン性化合物を単独、あるいは2種類以上混合して用いることが可能である。

【0034】さらに、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ のようなパーフルオロアルキル基を有するリチウム塩とを混合して用いることにより、さらに電解質の粘度を下げるので、低温特性をさらに高めることができ、より望ましい。

【0035】非水電解質における電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、 $0.1\text{mol/l} \sim 5\text{mol/l}$ が好ましく、さらに好ましくは、 $0.5\text{mol/l} \sim 2.5\text{mol/l}$ である。

【0036】本発明のリチウム二次電池の正極には、上記した特定の複合酸化物を含有する電極が、負極には炭素質材料、特に初期充電効率の良い黒鉛化度の高いグラファイトで構成された電極が好適に使用される。

【0037】正極の主要構成成分である正極活物質としては、上記した本発明による複合酸化物に加え、その他のリチウム含有遷移金属酸化物、リチウム含有リン酸塩、リチウム含有硫酸塩などを混合して用いると、高いエネルギー密度や高い安全性が得られるので、好ましい。前記その他のリチウム含有遷移金属酸化物としては、一般式 Li_xMX_2 、 $\text{Li}_x\text{M}_n\text{X}_2$ (M 、 N はIからVIII族の金属、 X は酸素、硫黄などのカルコゲン化合物を示す。)であり、例えば $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_y\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M は、IからVIII族の金属 (例えば、 Li 、 Ca 、 Cr 、 Ni 、 Fe 、 Co の1種類以上の元素) 等が挙げられる。該リチウム含有遷移金属酸化物の異種元素置換量を示す x 値については置換できる最大量まで有効であるが、好ましくは放電容量の点から $0 \leq x \leq 1$ である。また、リチウム量を示す y 値についてはリチウムを可逆的に利用しうる最大量が有効であり、好ましくは放電容量の点から $0 \leq y \leq 2$ である。)が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】また、本発明による複合酸化物からなる正極活物質に、他の正極活物質をさらに混合して用いてもよく、他の正極活物質としては、 CuO 、 Cu_2O 、 Ag_2O 、 CuS 、 CuSO_4 等のI族金属化合物、 TiS_2 、 SiO_2 、 SnO 等のIV族金属化合物、 V_2O_5 、 V_6O_{12} 、

格子面間隔 (d_{002}) $0.333 \sim 0.350\text{nm}$

a軸方向の結晶子の大きさ L_a 20nm 以上

c軸方向の結晶子の大きさ L_c 20nm 以上

真密度 $2.00 \sim 2.25\text{g/cm}^3$

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解質の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望

VO_x 、 Nb_2O_5 、 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 等のV族金属化合物、 CrO_3 、 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 MoS_2 、 WO_3 、 SeO_2 等のVI族金属化合物、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等のVII族金属化合物、 Fe_2O_3 、 FeO 、 Fe_3O_4 、 Ni_2O_3 、 NiO 、 CoO_3 、 CoO 等のVIII族金属化合物等で表される、例えばリチウム-コバルト系複合酸化物やリチウム-マンガン系複合酸化物等の金属化合物、さらに、ジスルフィド、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材料等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0039】正極活物質として、本発明による特定の複合酸化物以外に、その他の酸化物を併用する場合、その他の酸化物の使用割合は、本発明の効果を損なわない程度であれば限定されるものではないが、その他の成分は全正極活物質中1重量%～50重量%、好ましくは5重量%～30重量%であるのが好ましい。

【0040】正極は、前記複合酸化物を導電剤及び結着剤、さらに必要に応じてフィラーと混練して正極合剤とした後、この正極合剤を集電体としての箔やラス板等に塗布、又は圧着して $50^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ 程度の温度で、2時間程度加熱処理することにより作製される。

【0041】負極材料としては、リチウムイオンを析出あるいは吸蔵することのできる形態のものであればどれを選択しても良い。例えば、リチウム金属、リチウム合金 (リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金)、リチウム複合酸化物 (リチウム-チタン)、酸化珪素の他、炭素質材料 (例えばグラファイト、ハードカーボン、低温焼成炭素、非晶質カーボン等) 等が挙げられる。これらの中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有し、高い作動電圧での充放電を実現できる。また、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。例えば、人造黒鉛、天然黒鉛が好ましい。特に、負極材料粒子表面を不定形炭素等で修飾してあるグラファイトは、充電中のガス発生が少ないことから望ましい。

【0042】以下に、好適に用いることのできるグラファイトのエクス線回折等による分析結果を示す；

ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、及びウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元すること

によってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極材料として使用可能である。

【0043】正極活物質を構成する複合酸化物の平均粒径は上記に記載される通りであるが、負極材料の粉体は、平均粒子サイズ100 μ m以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいはヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

【0044】以上、正極及び負極の主要構成成分である正極活物質及び負極材料について詳述したが、前記正極及び負極には、前記主要構成成分の他に、導電剤、結着剤、増粘剤、フィラー等が、他の構成成分として含有されてもよい。

【0045】導電剤としては、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

【0046】これらの中で、導電剤としては、電子伝導性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.1重量%～50重量%が好ましく、特に0.5重量%～30重量%が好ましい。特にアセチレンブラックを0.1～0.5 μ mの超微粒子に粉碎して用いると必要炭素量を削減できるため望ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

【0047】前記結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマーを1種又は2種以上の混合物として用いることができる。結着剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

【0048】前記増粘剤としては、通常、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等の多糖類等を1種

又は2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する増粘剤は、例えばメチル化する等してその官能基を失活させておくことが望ましい。増粘剤の添加量は、正極又は負極の総重量に対して0.5～10重量%が好ましく、特に1～2重量%が好ましい。

【0049】フィラーとしては、電池性能に悪影響を及ぼさない材料であれば如何なるものでも良い。通常、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、無定形シリカ、アルミナ、ゼオライト、ガラス、炭素等が用いられる。フィラーの添加量は、正極又は負極の総重量に対して添加量は30重量%以下が好ましい。

【0050】正極及び負極は、前記活物質、導電剤及び結着剤をN-メチルピロリドン、トルエン等の有機溶媒に混合させた後、得られた混合液を下記に詳述する集電体の上に塗布し、乾燥することによって、好適に作製される。前記塗布方法については、例えば、アプリケーションロールなどのローラーコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレード方式、スピンコーティング、バーコータ等の手段を用いて任意の厚み及び任意の形状に塗布することが望ましいが、これらに限定されるものではない。

【0051】集電体としては、構成された電池において悪影響を及ぼさない電子伝導体であれば如何なるものでもよい。例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性及び耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐還元性の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

【0052】集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極としては、耐還元性、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、及びそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ m Ra以上の箔であることが好ましく、これにより正極活物質又は負極材料と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。さらに、該箔に

両面塗工する場合、箔の表面粗さが同じ、又はほぼ等しいことが望まれる。

【0053】セパレータとしては、優れたレート特性を示す多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

【0054】セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

【0055】また、セパレータは、例えばアクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解質とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

【0056】本発明の非水電解質を上記のようにゲル状態で用いると、漏液を防止する効果がある点で好ましい。

【0057】さらに、セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解質の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、前記フィルムの微孔内に電解質を保持させることで、前記親溶媒性ポリマーがゲル化する。

【0058】前記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアナート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。該モノマーは、ラジカル開始剤を併用して加熱や紫外線(UV)を用いたり、電子線(EB)等の活性光線等を用いて架橋反応を行わせることが可能である。

【0059】前記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。前記物性調整剤の

例としては、無機フィラー類(酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩)、ポリマー類(ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等)等が挙げられる。前記物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0060】前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等)、3官能(メタ)アクリレート(トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等)、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート(ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等)が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

【0061】前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。前記一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等)、不飽和スルホン酸(スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等)又はそれらの塩(Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸をC1~C18の脂肪族又は脂環式アルコール、アルキレン(C2~C4)グリコール、ポリアルキレン(C2~C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの(メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、及びアンモニア、1級又は2級アミンで部分的にアミド化したもの(マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ)アクリル酸エステ

ル〔C1～C18の脂肪族（メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等）アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル、又はアルキレン（C2～C4）グリコール（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等）及びポリアルキレン（C2～C4）グリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール）と（メタ）アクリル酸とのエステル〕；（メタ）アクリルアミド又はN-置換（メタ）アクリルアミド〔（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等〕；ビニルエステル又はアリルエステル〔酢酸ビニル、酢酸アリル等〕；ビニルエーテル又はアリルエーテル〔ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等〕；不飽和ニトリル化合物〔（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル等〕；不飽和アルコール〔（メタ）アリルアルコール等〕；不飽和アミン〔（メタ）アリルアミン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等〕；複素環含有モノマー〔N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等〕；オレフィン系脂肪族炭化水素〔エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、（C6～C50） α -オレフィン等〕；オレフィン系脂環式炭化水素〔シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等〕；オレフィン系芳香族炭化水素〔スチレン、 α -メチルスチレン、スチルベン等〕；不飽和イミド〔マレイミド等〕；ハロゲン含有モノマー〔塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等〕等が挙げられる。

【0062】前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類〔ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等〕、グリシジルエステル類〔ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等〕、グリシジルアミン類〔トリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等〕、線状脂肪族エポキシサイド類〔エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等〕、脂環族エポキシサイド類〔3,4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3,4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等〕等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

【0063】前記硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類〔ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3,9-（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトロオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等〕、芳香族ポリアミン類〔メタキシレンジアミン、ジアミノフ

ェニルメタン等〕、ポリアミド類〔ダイマー酸ポリアミド等〕、酸無水物類〔無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸〕、フェノール類〔フェノールノボラック等〕、ポリメルカプタン〔ポリサルファイド等〕、第三アミン類〔トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等〕、ルイス酸錯体〔三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等〕等が挙げられる。

【0064】前記イソシアナート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアナート、2,2,4（2,2,4）-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアナート、p-フェニレンジイソシアナート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニル4,4'-ジイソシアナート、ジアニシジイソシアナート、m-キシレンジイソシアナート、トリメチルキシレンジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、trans-1,4-シクロヘキシルジイソシアナート、リジンジイソシアナート等が挙げられる。

【0065】前記イソシアナート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類及びポリアミン類〔2官能化合物〔水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等〕、3官能化合物〔グリセリン、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等〕、4官能化合物〔ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等〕、5官能化合物〔2,2,6,6-テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど〕、6官能化合物〔ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等〕、8官能化合物〔スークロース等〕〕、及びポリエーテルポリオール類〔前記ポリオール又はポリアミンのプロピレンオキサイド及び／又はエチレンオキサイド付加物〕、ポリエステルポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸〔アジピン酸、o,m,p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸〕との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール〔ポリ ϵ -カプロラクトン等〕、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等〕等、活性水素を有する化合物を併用することができる。

【0066】前記架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。前記触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミン類〔N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等〕、環状モノアミン類〔ピリジン、N-メチルモルホリン等〕、ジアミン類〔N,N,N',

N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等}、トリアミン類{N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等}、ヘキサミン類{N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等}、環状ポリアミン類{ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等}等、及びそれらの塩類等が挙げられる。

【0067】本発明に係るリチウム二次電池は、電解質を、例えば、リチウム二次電池用セパレータと正極と負極とを積層する前又は積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とがリチウム二次電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなるリチウム二次電池においては、電解質は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

【0068】リチウム二次電池の外装体の材料としては、ニッケルメッキした鉄やステンレススチール、アルミニウム、金属樹脂複合フィルム等が一例として挙げられる。例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合フィルムが好ましい。前記金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。

【0069】リチウム二次電池の構成については特に限定されるものではなく、正極、負極及び単層又は複層のセパレータを有するコイン電池やボタン電池、さらに、正極、負極及びロール状のセパレータを有する円筒型電池、角型電池、扁平型電池等が一例として挙げられる。

【0070】

【実施例】以下に、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の記載により限定されるものではない。

【0071】(実施例1) $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の作製

本実施例に用いた反応槽は、上部に反応晶析物スラリーを常に一定流量で系外に排出するためのオーバーフローパイプを備えた円筒形のもので、容積は15Lである。この反応槽に水を13L入れ、さらに $\text{pH}=11.6$ となるよう、3%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。7

0mmφパドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1350rpmで攪拌し、ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。1.7mol/L硫酸ニッケル水溶液、1.1mol/L硫酸マンガン水溶液、及び4wt%ヒドラジン水溶液をそれぞれ体積比で11:17:0.36(L)の割合で混合し、この混合液に硫酸コバルト6水塩の結晶4.92kg溶解させ、 $\text{Ni}/\text{Mn}/\text{Co}=3/3/3$ (モル比)の原料溶液とした。この原料溶液を13mL/min、及び6mol/L硫酸アンモニウム水溶液を0.9mL/minの流量で反応槽に連続的に滴下した。また、反応槽内溶液の pH が11.3と一定になるよう、3%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また反応槽内溶液温度が50℃と一定になるよう断続的にヒーターで制御した。原料溶液の投入を開始してから120時間後にオーバーフローパイプから連続的に24時間、反応晶析物(共沈物)である $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}$ 複合酸化物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過した。これを100℃で20時間乾燥し、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}$ 複合酸化物の乾燥粉末を得た。

【0072】得られた $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}$ 複合酸化物粉末と水酸化リチウム水塩粉末を $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.02$ となるように秤量し、十分に混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、酸素ガス流通下、100℃/時間で1000℃まで昇温、1000℃にて15時間保持し、100℃/時間で600℃まで冷却し、その後放冷した。エックス線回折分析の結果、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}$ 複合酸化物は $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 構造を有する単一相であることがわかった。ICP発光分析により、 $\text{Li}-\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Co}$ 複合酸化物の組成は、 $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ と求められた。走査型電子顕微鏡(SEM)による形態観察を行った。5,000倍率の写真を図1に示すが、四角形の均一な1次粒子が凝集して構成される2次粒子が認められる。任意の100点の1次粒子を球体近似して1次粒子直径の平均を算出したところ1.1 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.6 m^2/g と求められた。

【0073】(実施例2) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粉末と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.06:1:1:1$ の元素比となるよう混合し、酸素ガスの流通下、950℃で15時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活性物質を作製した。SEM分析により算出した1次粒子の平均直径は0.92 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.65 m^2/g と求められた。

【0074】(実施例3) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粉末と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.06:1:1:1$ の元素比となる

よう混合し、酸素ガスの流通下、1050℃で15時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。SEM分析により算出した1次粒子の平均直径は1.38 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、1.1 m^2/g と求められた。

【0075】(実施例4) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粉末と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.06:1:1:1$ の元素比となるよう混合し、酸素ガスの流通下、900℃で15時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。SEM分析により算出した1次粒子の平均直径は、0.76 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.7 m^2/g と求められた。

【0076】(実施例5) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 複合酸化物粉末と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.06:1:1:1$ の元素比となるよう混合し、酸素ガスの流通下、850℃で15時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。5,000倍率のSEM写真(図2)に示すように、粒子の発達は図1と比較して幾分不完全であった。任意の1次粒子を100点抽出し、1次粒子の平均粒径を算出した結果、0.64 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.75 m^2/g と求められた。

【0077】(比較例1) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 前駆物質と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.30:1:1:1$ の元素比となるよう混合し、酸素ガスの流通下、1100℃で15時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。SEM分析により算出した1次粒子の平均直径は3.2 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.1 m^2/g と求められた。

【0078】(比較例2) 実施例1と同様に $\text{Mn}-\text{Ni}-\text{Co}$ 前駆物質と $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ とを $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=3.15:1:1:1$ の元素比となるよう混合し、酸素ガスの流通下、1050℃で45時間熱処理する以外は、実施例1と同様に $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ で示される組成の正極活物質を作製した。5,000倍率のSEM写真(図3)に示すように、角張った不定形の1次粒子が認められた。任意の1次粒子を100点抽出し、1次粒子の平均粒径を算出した結果、2.6 μm と求められた。 N_2 吸着によるBET比表面積測定の結果、0.1 m^2/g と求められた。

【0079】($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ の三元状態図について) 正極活物質として使用された $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ は、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z$

Co_xO_2 において、 $(a, b, c) = (0.33, 0.33, 0.33)$ であるので、図5の三元状態図に示すように、 (a, b, c) が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.45, 0.55, 0)と点C(0.25, 0.35, 0.4)と点D(0.3, 0.3, 0.4)とを頂点とする四角形ABCDの内部に存在していることが分かる。

【0080】(リチウム二次電池の作製) 正極活物質である上記のようにして合成した $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ と、導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を、重量比85:10:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて十分混練し、正極ペーストを得た。前記正極ペーストを厚さ20 μm のアルミニウム箔集電体上の一方の面に塗布し、約25℃の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、減圧下130℃で12時間乾燥した後、プレス加工し、1 cm^2 の円盤状に裁断し、正極とした。

【0081】負極材料である人造黒鉛(平均粒径6 μm 、エックス線回折法による面間隔(d_{002})0.337nm、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)55nm)及びポリフッ化ビニリデン(PVdF)を重量比95:5の割合で混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を加えて十分混練し、負極ペーストを得た。次に、前記負極ペーストを厚さ15 μm の銅箔集電体上厚さ12 μm の電解銅箔の一方の面に塗布し、約25℃の常温中で自然乾燥後、他方の面に同様に塗布し、減圧下130℃で12時間乾燥した後、プレス加工し、1 cm^2 の円盤状に裁断し、負極とした。エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比1:1の割合で混合した混合溶媒に、含フッ素系電解質塩である LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解させ、非水電解質を作成した。前記電解質中の水分量は20ppm未満とした。

【0082】上述した部材を用いて、実施例1~5、比較例1~2のコイン型リチウム二次電池を、露点が-50℃以下の乾燥雰囲気下において作製した。正極は正極集電体の付いた正極缶に圧着して用いた。負極は負極集電体の付いた負極缶に圧着して用いた。より具体的には、コイン型リチウム二次電池は、図4の断面図に示すように、コイン電池電槽4の中に正極1と負極2とがセパレータ3を介して収容された後にコイン電池蓋5によって蓋をされた構成となっており、コイン電池電槽4とコイン電池蓋5との間には樹脂パッキン8が挿入されている。ここで、正極1は、コイン電池電槽4の内側に設けられた正極集電体6に圧着するように収容されている。また、負極2は、コイン電池蓋5の内側に設けられた負極集電体7に圧着するように収容されている。セパレータ3は、ポリプロピレン製微多孔膜を用いた。上記正極1、負極2、セパレータ3及び非水電解質を用い、直径20mm、厚さ1.6mmのコイン型リチウム電池

を作製した。

【0083】(電池特性試験) 実施例1～5、比較例1～2のコイン型リチウム二次電池を各々6個作製し、初期充放電を10サイクル行った。このときの充電条件は、電流0.1ItA(10時間率)、4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流0.1ItA(10時間率)、終止電圧を3.0Vの定電流放電とした。10サイクル目の放電容量の平均値を放電容量とした。続いて、サイクル試験を行った。該サイクル試験の充電

条件は、1.0ItA(1時間率)、4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電条件は、電流1.0ItA(1時間率)、終止電圧を3.0Vの定電流放電とした。6個の電池における30サイクル後の放電容量の平均値によってサイクル性能を評価した。表1に電池特性試験の結果を示す。

【0084】

【表1】

表1

電池名	焼成条件		正極活物質			電池性能	
	熱処理温度(℃)	熱処理時間(時)	1次粒子の平均直径(μm)	BET比表面積(m ² /g)	組成	放電容量(mAh/g)	サイクル性能(mAh/g)
実施例1	1000	15	1.1	0.6	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	160	160
実施例2	950	15	0.92	0.65	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	160	160
実施例3	1050	15	1.38	1.1	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	160	160
実施例4	900	15	0.76	0.7	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	155	135
実施例5	850	15	0.64	0.75	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	150	120
比較例1	1100	15	3.2	0.1	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	110	60
比較例2	1050	45	2.6	0.1	LiMn _{0.33} Ni _{0.33} Co _{0.33} O ₂	120	60

【0085】表1に示すように、複合酸化物の1次粒子の平均直径及び比表面積が本発明に規定する範囲内とされた実施例1～3の正極活物質を用いた電池は、極めて良好な電池性能を示した。すなわち、放電容量が160mAh/g以上と極めて高く、さらに、実に驚くべきことに、繰り返し充放電を30サイクル行った後においても、放電容量が全く低下しないという信じ難いまでの良好なサイクル性能が確認された。

【0086】また、実施例4及び5の正極活物質を用いた電池は、1次粒子の平均直径及び比表面積が本発明に規定する範囲内ではあるが、正極活物質の作製時の熱処理温度が950℃未満であったため、比較電池よりは電池性能に優れたものの、特に、サイクル性能において実施例1～3には及ばないことが分かった。これは、結晶構造に何らかの不具合が存在し、充放電の繰り返しのによって結晶構造が変化し、Liの移動が阻害された可能性が高い。以上の実施例の結果より、正極活物質である複合酸化物の作成において、1次粒子の平均直径が3.0μm以下であり、BET比表面積が0.2m²/g以上の粉体特性を有する場合が、本発明において特に好ましいことが分かった。

【0087】複合酸化物の1次粒子の平均直径及び比表面積が本発明に規定する範囲外とされた比較例1及び比較例2の電池は、放電容量およびサイクル性能が共に大きく低下した。これらの粒子を粉碎して、1次粒子量を増加させることによって平均粒子径を低下させた結果、電池性能は若干改善されたものの、依然として低い値を示した。この結果より、1次粒子径が成長して2次粒子内の空隙が減少し、電解液と1次粒子が接触できなくな

ることに加えて、1次粒子がLiの有効拡散距離を上回るほど成長したために伝導性が低下したことが原因と推定される。

【0088】なお、本実施例ではNi-Mn-Co共沈物の作製に於いて、連続法による沈殿作製手法について例示したが、先の効果でも述べたように、例えばバッチ形式で、核発生が核成長を上回る条件下で作製した場合に於いても、同様な効果を期待できることを確認している。また、本実施例ではMn:Ni:Co=1:1:1のLi_{1.0}Mn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂組成のみを例示したが、他の組成においても同様な効果が発揮されることを確認している。また、積層型のボタン型電池について例示したが、本発明の効果は電池形状に限定されるものではなく、例えば、捲回式電極を発電要素とした場合や、電池形状を円筒型とした場合でも、全く同様の結果が得られる。

【0089】

【発明の効果】請求項1に係るリチウム二次電池用正極活物質によれば、少なくともリチウム(Li)とマンガン(Mn)とニッケル(Ni)とを構成元素とするLi-Mn-Ni複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni複合酸化物の1次粒子の平均直径が2.0μm以下であり、かつ、N₂-BET比表面積が0.4m²/g以上であるので、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質を提供できる。

【0090】請求項2に係るリチウム二次電池用正極活物質によれば、少なくともリチウム(Li)とマンガン

(Mn)とニッケル(Ni)とコバルト(Co)とを構成元素とするLi-Mn-Ni-Co複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質であって、前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物の1次粒子の平均直径が $3.0\mu\text{m}$ 以下であり、かつ、 $\text{N}_2\text{-BET}$ 比表面積が $0.2\text{m}^2/\text{g}$ 以上であるので、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質を提供できる。

【0091】請求項3に係るリチウム二次電池用正極活物質によれば、前記Li-Mn-Ni複合酸化物または前記Li-Mn-Ni-Co複合酸化物が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 結晶構造を有するとともに、組成式 $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、 a, b, c は、三元状態図上において、 (a, b, c) が点A(0.5, 0.5, 0)と点B(0.45, 0.55, 0)と点C(0.25, 0.35, 0.4)と点D(0.3, 0.3, 0.4)とを頂点とする四角形ABCDの内部に存在するような範囲の値であり、 $0.95 \leq x/(a+b+c) \leq 1.30$ である)で表されるので、特に、高い放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を作製可能なリチウム二次電池用正極活物質を提供できる。

【0092】請求項4に係るリチウム二次電池によれば、本発明に係るリチウム二次電池用正極活物質を含有する正極と、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を含有する負極と、非水系電解質とを有するので、高い

放電容量を有し、サイクル性能に優れたリチウム二次電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の正極活物質である複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真である($\times 5000$)。

【図2】実施例5の正極活物質である複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真である($\times 5000$)。

【図3】比較例2の正極活物質である複合酸化物の走査型電子顕微鏡(SEM)による写真である($\times 5000$)。

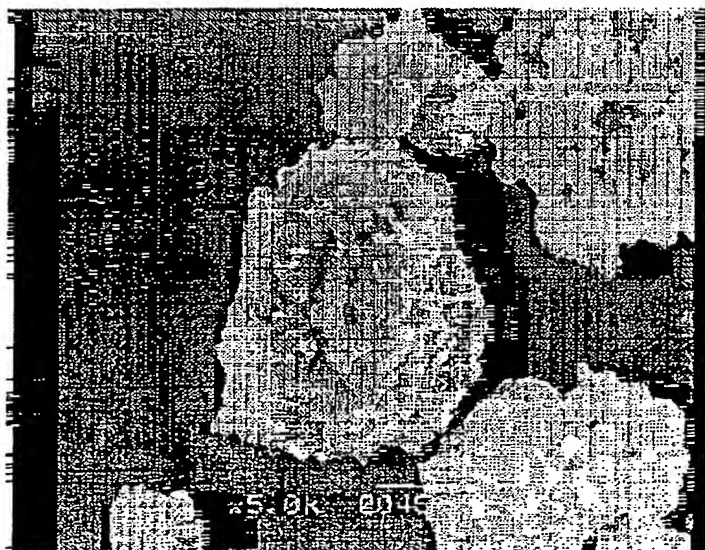
【図4】実施例のコイン電池の断面図である。

【図5】実施例の正極活物質を説明する三元状態図である。

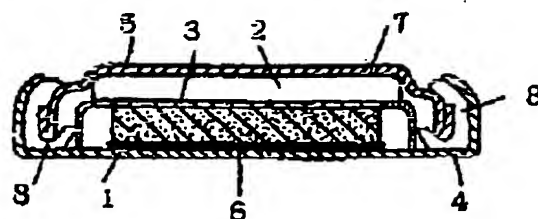
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 コイン電池電槽
- 5 コイン電池蓋
- 6 正極集電体
- 7 負極集電体
- 8 樹脂パッキン

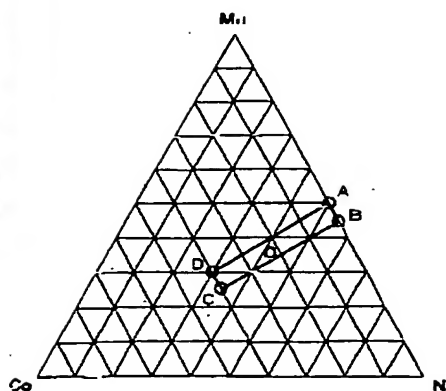
【図1】



【図4】



【図5】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成13年8月24日(2001. 8. 24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

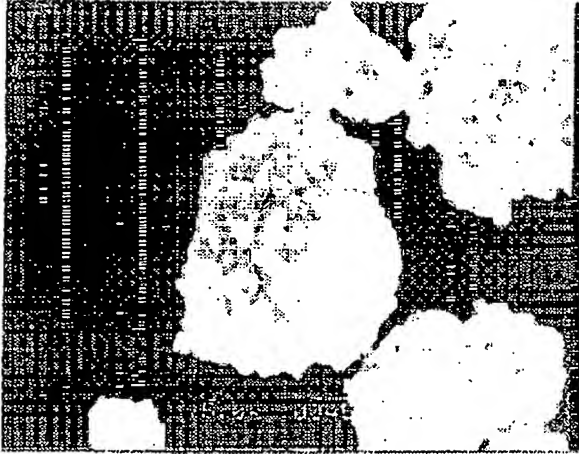
【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図1】

図面代用写真



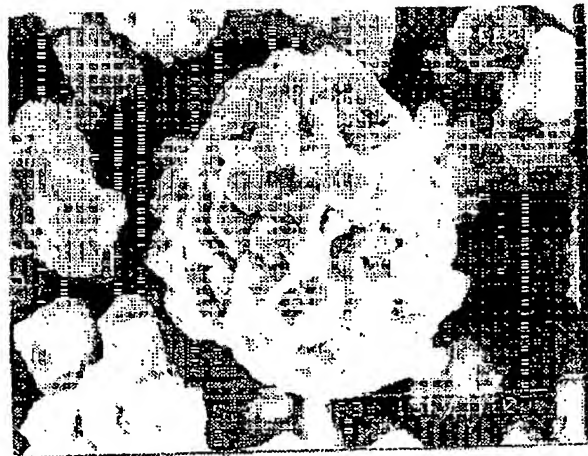
【手続補正2】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図2
【補正方法】変更
【補正内容】
【図2】

図面代用写真



【手続補正3】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図3
【補正方法】変更
【補正内容】
【図3】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者 油布 宏
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内
(72)発明者 押谷 政彦
大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株
式会社ユアサコーポレーション内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AD06
AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05

AK16 AK18 AL02 AL03 AL06

AL07 AL08 AL12 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ03 DJ16

DJ17 HJ02 HJ05 HJ07

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA02

CA08 CA09 CA11 CA23 CA25

CA26 CA29 CB02 CB03 CB07

CB08 CB09 CB12 FA17 FA19

HA02 HA05 HA07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.